

[1.1.1] Propellane:

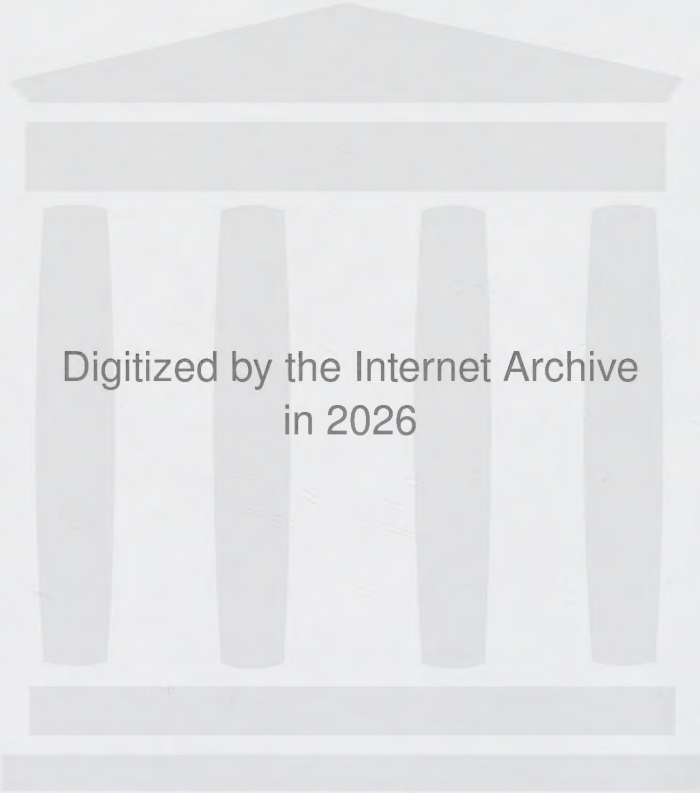
Synthesen und Eigenschaften

Johannes Belzner

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0002

[1.1.1]Propellane:
Synthesen und Eigenschaften

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Johannes Belzner
aus München

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Bei der Fakultät eingereicht am 22.01.1988
Tag der mündlichen Prüfung: 10.3.1988

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

nein

nein

nein

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

nein

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

nein

nein

nein

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

(beantwortung von sieben nicht gestellten Fragen)

ernst jandl

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

Diese Arbeit enthält nur das, was ich im Jahre 1960
über die Entwicklung der Wirtschaft in der DDR
feststellen konnte. Ich habe mich bemüht, die
Wirtschaft der DDR so genau wie möglich darzustellen.

Diese Arbeit entstand vom Juni 1984 bis zum August 1987 unter der Anleitung von Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München.

Herrn Szeimies, meinem engagierten Lehrer, danke ich herzlich für die stete Unterstützung meiner Arbeit, für seine Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten und für großes Vertrauen in meine chemischen Fähigkeiten.

Weiter möchte ich allen danken, die in verschiedenster Weise am Entstehen dieser Arbeit teilhaben.

- allen innerhalb und außerhalb des Instituts, die mir mit vielen chemischen und besonders auch persönlichen Gesprächen über manchen schlimmen Tiefpunkt hinweggeholfen haben;
- Herrn Prof. Dr. J. D. Dunitz und Herrn Paul Seiler für die engagierte Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse;
- Herrn Prof. Dr. R. Gleiter und seiner Gruppe für die Messung zweier Photoelektronenspektren;
- Herrn Huber und den Damen des Physikalischen Labors für die Aufnahme zahlreicher ^{13}C -NMR- und IR-Spektren;
- meinen Forschungspraktikanten und -praktikantinnen R. Menzel, U. Bunz, A. Godt, J. Biener und S. Graf für ihre Mithilfe beim chemischen Arbeiten und für die Bereitschaft, von mir manches zu lernen;
- Herrn Seidl für die Anfertigung der Massenspektren;
- Herrn Schulz und Frau Schwarz für die Durchführung der Mikroanalysen;
- meinem Bruder Sebastian für die Bereitwilligkeit, mit

der er mir sein "elektronisches Monster" zum Schreiben dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat und für seine Unterstützung, die er mir, ebenso wie mein Vater, im Kampf mit dem Computer gegeben hat.

Inhalt

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	8
2	Synthesewege zu [1.1.1]Propellanen	9
2.1	Synthesen über 4-Brombicyclo[1.1.0]but-1-yl- carbinylchloride	9
2.1.1	Darstellung von 18	9
2.1.2	Darstellung von 20	14
2.1.3	Darstellung von 22	14
2.1.4	Darstellung von 21	17
2.1.5	Zur Synthese des Grundkörpers 5	19
2.2	Eine Eintopfsynthese für [1.1.1]Propellane	22
2.3	Der "Carben-Weg" zum [1.1.1]Propellan	24
3	Spektroskopische Eigenschaften von [1.1.1]Propellanen	26
3.1	Kernresonanzspektren	26
3.2.	Infrarotspektren	32
3.3	Photoelektronenspektren	33
4	Die Struktur von 20	36
5	Die Thermolyse von [1.1.1]Propellanen	39
5.1	Einführung	39
5.2	Durchführung und Ergebnisse der Versuche	40
5.3	Zum Mechanismus der thermischen Umlagerungen	42
6	Reaktionen mit Elektrophilen	46
6.1	Vorbemerkung	46
6.2	Elektrophil katalysierte Umlagerungen	46
6.3	Addition elektrophiler Reagenzien	48
6.4	Zur Konstitution der Bicyclo[4.2.0]oct-1-ene	50
6.5	Zum Mechanismus der elektrophil katalysierten Umlagerung	52
7	Reaktionen zwischen 18 und Nucleophilen	55
7.1	Vorbemerkung	55
7.2	Versuchsergebnisse und Diskussion	57
8	Addition freier Radikale	63
8.1	Einführung	63

8.2 Experimentelle Ergebnisse	64
8.3 Präparative Aspekte der Radikaladdition an [1.1.1]Propellane	73
8.4 Ungeklärte Beobachtungen	76
9 Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit Halogenen	81
9.1 Bromierung von [1.1.1]Propellanen: Literatur-Bekanntes	81
9.2 Halogenierung von [1.1.1]Propellanen	82
10 Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit elektronenarmen Alkenen und Carbenen	89
10.1 Alkene und 18	89
10.2 Die Addition von Carbenen an [1.1.1]Propellane	92
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
1. Allgemeines	97
1.1 Analytik	97
1.2 Arbeitsweise	97
1.3 Synthese der Ausgangsmaterialien	98
2. Darstellung von [1.1.1]Propellanen	98
2.1 Tetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (18)	98
2.1.1 Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-methanol (17d)	98
2.1.2 7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl- methanol (17e)	100
2.1.3 1-Brom-7-chlormethyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan (17b)	100
2.1.4 Tetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (18)	101
2.1.4.1 Umsetzung von 17b mit Methylolithium	101
2.1.4.2 Umsetzung von 7,7-Diiodbicyclo[4.2.0] oct-1-en (36a) mit Methylolithium	101
2.2 Tetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptan (20)	102
2.2.1 Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-ylmethanol (27b)	102
2.2.2 6-Bromtricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-ylmethanol (27d)	103
2.2.3 1-Brom-7-chlormethyltricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]- hexan (27e)	103
2.2.4 Tetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptan (20)	104
2.2.4.1 Umsetzung von 27e mit MeLi	104
2.2.4.2 Umsetzung von 1,6-Dilithiotricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]- hept-3-en (27f) mit Chloriodmethan	104
2.2.4.3 Kontrollversuch: Umsetzung von 27f mit	

Dichlormethan	105
2.3 Pentacyclo[6.1.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,5} .0 ^{3,6}]nonan (22)	105
2.3.1 Tetracyclo[5.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]- oct-3-ylmethanol (28b)	105
2.3.2 3-Bromtetracyclo[5.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]oct-4-yl- methanol (28d)	106
2.3.3 3-Brom-4-chlormethyltetracyclo[5.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]- octan (28d)	107
2.3.4 Pentacyclo[6.1.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,5} .0 ^{3,6}]nonan (22)	108
2.4 Benzo[cl]tricyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]oct-3-en (21)	109
2.4.1 Benzo[cl]tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en-yl- methanol (29b)	109
2.4.2 Benzo[cl]-1-bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en- 1-ylmethanol (29f)	110
2.4.3 Benzo[cl]-1-brom-7-chlormethyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}] hept-3-en (29g)	110
2.4.4 Benzo[cl]tricyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]oct-3-en (21)	111
2.4.4.1 Umsetzung von 29g mit BuLi	111
2.4.4.2 Umsetzung von Benzo[cl]-1,7-dilithiotricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en (29h) mit Chloriodmethan	112
2.4.4.3 Kontrollversuch: Umsetzung von 29h mit Bromchlormethan	113
2.5 Tricyclo[1.1.1.0 ^{1,3}]pentan (5)	113
2.5.1 Umsetzung von 16 mit MeLi	113
2.5.2 Umsetzung von 6c mit Lithium	114
2.5.3 Umsetzung von 16 mit Lithium in Triglyme	115
2.5.4 Umsetzung von 16 mit Lithium in Eicosan	115
3 Thermolyse von [1.1.1]Propellanen	115
3.1 Thermolysen in Lösung	115
3.1.1 18 in C ₆ D ₆	115
3.1.2 18 in Pyridin	116
3.2 Gasphasen-Thermolysen	116
3.2.1 Thermolyse von 18	116
3.2.2 Thermolyse von 20	116
3.2.3 Thermolyse von 5	117
3.2.4 Kontrollversuch: Umsetzung von 5 mit 59	118
4 Reaktionen zwischen 18 und Elektrophilen	118
4.1. Elektrophile Isomerisierungen	118

4.1.1	Reaktion mit Silbertetrafluoroborat (AgBF_4)	118
4.1.2	Bicyclo[4.2.0]octadi-1,6-en (42)	119
4.1.3	Umsetzung mit 60	119
4.1.4	Umsetzung mit 61	119
4.1.5	Umsetzung mit AlCl_3	120
4.1.6	Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	120
4.2	Elektrophile Additionen	120
4.2.1	exo-7-Methoxybicyclo[4.2.0]oct-1-en (36d)	120
4.2.2	exo-7-Acetoxybicyclo[4.2.0]oct-1-en (36e)	121
4.2.3	Bis(endo-7-acetoxybicyclo[4,.,2.9]oct-1-en-7-yl)quecksilber (36f)	122
4.2.4	Umsetzung von 18 mit wäßriger HI	122
4.2.5	7-p-Toluolsulfonylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36i)	123
4.2.6	Bis(bicyclo[4.2.0]oct-1-en-7-yl)sulfat (63)	124
4.2.7	7-endo-Acetyl-7-exo-brombicyclo[4.2.0]oct-1-en (36j)	125
5	Reaktionen von 18 mit Nucleophilen	125
5.1	Umsetzung mit BuLi in Hexan	125
5.2	Umsetzung mit BuLi in Ether	126
5.3	Umsetzung mit MeLi	127
5.4	Reaktion mit Natriummethylat	127
5.5	Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4)	127
5.6	Reduktion mit Lithium in Ethylamin	128
6	Addition freier Radikale	129
6.1	Bestrahlung von 18 in Ether	129
6.2	1-Phenylthiotricyclo[3.2.0.0 ^{2,6}]heptan (97a)	131
6.3	Konkurrenzversuch: Umsetzung von 18/20 mit Thiophenol	131
6.4	1-Tri(n-butyl)stannyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (38k)	132
6.5	Triphenylstannyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (38v)	133
6.6	endo-1-Tri(n-butyl)stannylbicyclo[3.1.1]heptan (99)	133
6.7	Konkurrenzversuch: Umsetzung von 17a/18 mit Tributylzinnhydrid (Bu_3SnH)	134
6.8	Tri(n-butyl)stannyl[3.2.0.0 ^{2,6}]heptan (97b).	134
6.9	1-Benzoyl-7-hydroxybenzyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (38m)	134
6.10	1-Brom-7-p-toluolsulfonyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (38n)	135

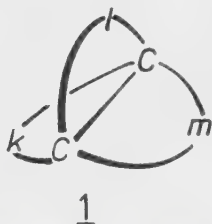
6.11	18 und Tetrachlorkohlenstoff	136
6.12	1-Chlor-6-trichlormethyltricyclo[3.2.0.0 ^{2,6}]-heptan (96c)	137
6.13	1-Brom-7-trichlormethyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]-octan (38p)	138
6.13.1	Umsetzung von 18 und Bromchloremethan/ Azoisobutyronitril	138
6.13.2	Umsetzung von 18 mit CH ₂ BrCl/BuLi	138
6.14	Umsetzung von 18 mit Methyljodid	139
6.15	endo-7-Ethyl-exo-7-iodbicyclo[4.2.0]oct-1-en (361)	140
6.16	1-Brom-7-t-butyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (38s)	140
6.17	18 und 1,9-Dibromnonan	141
6.18	Umsetzungen von 18 mit Benzylbromid	141
6.18.1	Unter Zusatz von AIBN	141
6.18.2	Ohne Zusatz von AIBN	142
6.18.3	Unter Zusatz eines Diphenylpicrylhydrazyl (101)	142
6.19	Konkurrenzversuch: Addition von Methyljodid in Gegenwart von Methylolithium	143
7	Reaktionen von Tricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octanen	143
7.1	Umsetzung von 38s mit tert.-Butyllithium	143
7.2	Reaktion von 38p mit t-BuLi	143
7.3	Umsetzung von 38k mit BuLi	144
7.4	Umsetzung mit t-BuLi	144
7.5	Umsetzung von 38k mit Lithium	144
7.6	Reaktion zwischen 38k und Brom	144
8	Halogenierung von [1.1.1]Propellanen	145
8.1	Reaktion von 18 mit Pyridiniumperbromid (110)	145
8.2	7,7-Diiodbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36a)	146
8.3	Umsetzung von 20 mit Iod	146
8.4	1,3-Diiodbicyclo[1.1.1]pentan (6c)	147
8.5	Umsetzung von 5 mit Iod in Gegenwart von Chlorid	148
8.6	Umsetzung von 5 mit Iod in Gegenwart von Bromid	148
8.7	Reaktion zwischen 5 und Iodmonochlorid	149
8	Isomerisierungsversuche	149
8.8.1	6c und AgBF ₄	149
8.8.2	6c und andere elektrophile Katalysatoren	150
8.8.3	Photolyse von 6c	150
8.8.4	Thermolyse von 6c	151

9. Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit elektronenarmen	151
Olefinen und Carbenen	
9.1 18 und Chinon	151
9.2 18 und Dehydrobenzol	151
9.3 Spiro[bicyclo[4.2.0]oct-1-en-7,1- (2,2,3,3-tetracyanocyclopropan)]	152
9.4 18 und Diazoessigsäure-methylester	153
9.5 18 und Dichlorcarben	153
9.6 Reaktion zwischen 124a/125a und Dichlorcarben	154
9.7 18 und Dibromcarben	155
9.8 20 und Dichlorcarben	156
9.9 5 und Dichlorcarben	156
9.10 Kontrollversuche	157
9.10.1 129/130 und KO-t-Bu in Pentan	157
9.10.2 129/130 und KO-t-Bu in DMSO	158

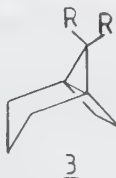
1 Einleitung und Problemstellung

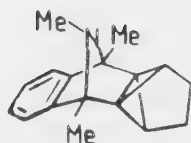
1.1 Einleitung

Eine tricyclische Verbindung der allgemeinen Struktur 1, für die die Verknüpfung dreier Ringe über eine gemeinsame Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung charakteristisch ist, wird als [k.l.m]Propellan bezeichnet¹⁾; die Indices k, l, und m geben hierbei jeweils die Anzahl der Atome in den drei Brücken an, die die zentrale Ethaneinheit, die Propellanbindung, überspannen. Sind diese Ringe genügend groß ($k, l \leq 4$; $m \geq 2$), so verhalten sich die Propellane wie normale Cycloalkane²⁾. Verringert man die Anzahl der Ringatome, so gelangt man zur Substanzklasse der sogenannten "Kleinringpropellane"³⁾ ($k+l+m \leq 8$; $l, m = 1$ oder 2); diese Verbindungen weisen einige strukturelle und chemische Besonderheiten auf.



Der erste Vertreter dieser Klasse, das Oxa[3.2.1]propellan 2 wurde 1968 dargestellt⁴⁾, die Synthese des Grundkörpers 3a⁵⁾ folgte bald darauf. Eine Röntgenstrukturanalyse⁶⁾, die an dem Dichlorderivat 3b durchgeführt wurde, zeigte, daß die Brückenkopf-atome sich außerhalb des verzerrten Tetraeders befinden, den ihre vier Substituenten bilden. Für diese Art der geometrischen Verzerrung





4



5



6a



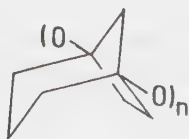
7

prägte Wiberg den Begriff "invertierter Tetraeder".

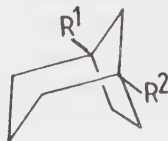
Eine in der Gruppe von Dunitz⁷⁾ durchgeführte Differenzelektronendichte-Bestimmung am [3.1.1]Propellan 4 offenbarte eine weitere Anomalie der Kleinringpropellane: Die Werte für die Differenzelektronendichte zwischen den Brückenkopf-atomen befinden sich in der Nähe von Null. Dies war der erste experimentelle Nachweis für ein Ergebnis, zu dem schon 1972 Newton⁸⁾ in einer grundlegenden Arbeit mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen am [1.1.1]Propellan 5 und Bicyclo[1.1.1]pentan 6a gekommen waren. Obwohl sie den Abstand der Brückenköpfe in 5 zu 160 pm berechneten, der somit nur unwesentlich größer ist als der einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung (154 pm), sollte sich die Zentralbindung durch einen deutlichen Mangel an Bindungselektronendichte auszeichnen. Spätere Berechnungen von Wiberg⁹⁾ und Allen¹⁰⁾ kamen auch mit verbesserten Basis-sätzen zu sehr niedrigen Werten für die Deformationsdichte zwischen den Brückenköpfen; das [2.1.1]Propellan 7¹²⁾ soll diese ungewöhnliche Eigenschaft ebenso zeigen.



8



9

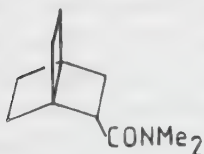


10

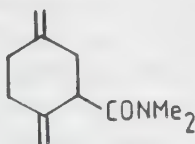
<u>10</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R ¹	Br	OAc
R ²	CCl ₃	H

Der besondere Charakter der Zentralbindung findet seinen Ausdruck in der gesteigerten Reaktivität der Propel-

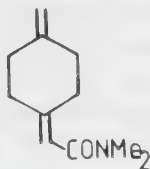
lane. So sind 7¹¹⁾ oder das [2.2.1]Propellan 8¹²⁾ nur bei sehr tiefen Temperaturen in der Matrix nachweisbar; beim Auftauen polymerisieren beide Verbindungen, vermutlich unter homolytischer Spaltung der Brückenkopfbindung. Wiberg¹³⁾ machte hierfür im wesentlichen die niedrige Dissoziationsenergie dieser Bindung in 7 (≈ 30 kcal/mol) und 8 (≈ 5 kcal/mol) verantwortlich. Das weniger gespannte [3.2.1]Propellan 3a zeigte im Gegensatz zu 7 und 8 wenig Neigung, radikalisch zu polymerisieren; dennoch erwies sich auch seine Zentralbindung gegenüber Radikalen als sehr empfindlich. So reagierte es mit Sauerstoff zum polymeren Peroxid 9; ebenso addierte sich Bromtrichlormethan in einer Radikalkettenreaktion an 3a, wobei der Bicyclus 10a gebildet wurde¹⁴⁾. Auch Elektrophile vermögen die Propellanbindung zu spalten, wie die Reaktion von 3a mit Essigsäure zum Acetat 10b zeigt¹⁴⁾.



11



12



13

Im Gegensatz hierzu steht das Verhalten des [2.2.2]Propellans 11¹⁵⁾, dessen Kohlenstoffgerüst zu dem von 3a isomer ist. Es erwies sich nämlich als relativ unempfindlich gegenüber Radikalen und Elektrophilen, wohingegen seine thermische Stabilität im Vergleich zu 3a äußerst gering ist. 11 lagerte bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 28 Minuten in ein Gemisch von 12 und 13 um. Dagegen beträgt die Halbwertszeit von 3a 20 Stunden bei 190°C; auch tritt hier keine definierte Umlagerung ein, sondern es polymerisiert unter Spaltung der Zentralbindung¹⁴⁾.

Um tiefere Einsicht in die strukturellen und elektronischen Besonderheiten von Kleinringpropellanen zu

Diese Synthese, deren Schlüsselschritt die Umsetzung des disubstituierten Bicyclobutans 17b mit *n*-Butyllithium (BuLi) zum [1.1.1]Propellan ist, basiert auf der Überlegung, daß das Bicyclobutan 19a in etwa die gleiche Spannungsenergie besitzt wie das Bicyclopentan 6a (63.9 kcal/mol²¹⁾ bzw. 66.6 kcal/mol⁹⁾). Demzufolge sollte der Energiebedarf für den Aufbau einer Seitenbindung des Propellans von gleicher Größenordnung sein wie der, der für das Schließen der Zentralbindung von 5 benötigt wird. Wiberg hatte mit der Synthese von 5 gezeigt, daß der letzte Schritt (Bicyclo[1.1.1]pentan → [1.1.1]Propellan) energetisch möglich ist. Also sollte auch der alternative Weg (Bicyclo[1.1.0]butan → [1.1.1]Propellan) durchführbar sein, was durch die Darstellung von 18 bestätigt wurde.

Die erste theoretische Arbeit, die sich mit den elektronischen Eigenschaften von [1.1.1]Propellan beschäftigte, war eine ab-initio-Studie von Newton⁸⁾ aus dem Jahr 1972. Sie machte grundlegende Aussagen über dieses damals noch unbekannte Molekül, die von vielen späteren, aufwendigeren Rechnungen immer wieder bestätigt wurden.

- a) 5 liegt im Grundzustand als Singulett vor; der Triplettzustand liegt energetisch um mindestens 2.2 eV höher.
- b) Die Zentralbindungslänge von 5 ist mit 160 pm nur unwesentlich länger als die einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung. Obwohl sie deutlich kürzer ist als der Brückenkopfabstand im Bicyclopentan 6a, der zu 189 pm berechnet wurde, ist die Elektronendichteverteilung in beiden Molekülen fast identisch. Dieser Mangel an Bindungselektronendichte in 5 wurde als Hinweis gedeutet, daß die Propellanbindung sehr schwach ist.
- c) Das HOMO von 5, das im wesentlichen der Zentralbindung entspricht, wird von zwei $sp^{4.13}$ -Hybrid-Orbitalen an den Brückenkopfatomten gebildet, die interessanterweise jeweils mit den beiden kleineren Orbitalkeulen überlappen. Für die hieraus resultierende "overlap-population" wurde ein Wert von -0.002 gefunden, der den nichtbindenden Charakter dieses Orbitals widerspiegelt.

d) Die gesamte "overlap-population" zwischen den Brückenköpfen beträgt -0.25 ; sie läßt also auf eine schwach antibindende Wechselwirkung der quartären Kohlenstoffatome zurückschließen.

Mit den chemischen Eigenschaften von 5 beschäftigte sich eine Arbeit von Hoffmann²¹⁾ aus dem selben Jahr. Sie bescheinigte dem [1.1.1]Propellan 5 große Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Radikalen, während es sich gegenüber Nucleophilen als inert erweisen sollte. Die Verwendung der Extended-Huckel-Methode, deren Aussagen, vor allem für gespannte Systeme, nur qualitativer Natur sein können, schränkt die Bedeutung dieser Arbeit allerdings deutlich ein.

Eine Rechnung von Herr¹⁸⁾, der sich des "Prinzips der maximalen Überlappung"²²⁾ bediente, kam zu dem Ergebnis, daß die Zentralbindung von zwei $sp^{43.89}$ -Hybriden gebildet wird. Der krasse Widerspruch zu dem Resultat von Newton ist wohl nur zum Teil darauf zurückzuführen, daß dessen Hybridorbitale im Gegensatz zu Herr nicht notwendigerweise orthogonal zueinander sind. Auch führte der mathematische Zwang, Orbitale mit möglichst großer Überlappung zu konstruieren, zu einem deutlich größeren Überlappungsintegral zwischen den beiden Brückenkopf-Hybriden.

12 Jahre später wurden die Ergebnisse von Newton durch ab-initio-Rechnungen von Wiberg⁹⁾ und Allen¹⁰⁾ erneut bestätigt, die an Stelle des 4-31G-Basisatzes den für gespannte Systeme besser geeigneten 6-31G*-Basisatz verwendeten. Beide fanden, daß das HOMO von 5 nichtbindend oder schwach antibindend ist; ebenso manifestierte sich in

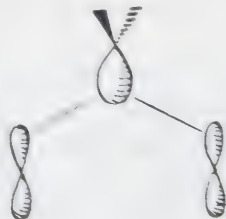


Abb. 1: Propellanbindung nach Allen

ihren Untersuchungen der Mangel an Elektronendichte in der Propellanbindung. Allen machte für die Bindung zwischen den Brückenköpfen ein Paar entarteter Orbitale verantwortlich, die er als " σ -bridged π -bonds" bezeichnete. Sie setzen sich, wie in Abb. 1 gezeigt, aus je zwei 2p-Orbitalen der quartären Kohlenstoffatome und einem sp^2 -Orbital der Methylengruppe zusammen.

In jüngster Zeit wurde von zwei verschiedenen Seiten dieses Bindungsmodell für das [1.1.1]Propellan kritisiert. Davidson²³⁾ hält es für fragwürdig und unnötig, den geringen Abstand der Brückenkopf-atome in 5 mit den zwei entarteten Elektronenmangel-Bindungen von Allen zu erklären. Seine RHF-Rechnungen auf der Grundlage des 6-31G*-Basissatzes kamen zu dem Ergebnis, daß die Elektronendichte im Zentrum von 5 mehr als doppelt so groß ist wie die im Molekülzentrum des Bicyclo[1.1.1]pentans 6a, daß es sich also bei der Propellanbindung um eine zwar schwache, aber normale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung handelt.

Wiberg hat vor kurzem seine bisherigen theoretischen Arbeiten über das [1.1.1]Propellan teilweise revidiert. Zusammen mit Bader²⁴⁾ kam er zu dem Ergebnis, daß sowohl seine eigenen Rechnungen wie auch die von Newton und Allen falsche Resultate für die Gesamtelektronendichte in [1.1.1]Propellanen lieferten, da sie auf der Grundlage von mehr oder weniger willkürlich ausgewählten, besetzten Molekülorbitalen durchgeführt wurden. Noch unzuverlässiger seien theoretisch bestimmte Differenzelektronendichten, da hier auch die rechnerisch ermittelte Ladungsverteilung im Pro-Molekül mit einigen willkürlichen Annahmen behaftet sei. Er berechnete stattdessen die Gesamtelektronendichte in 5 unter Zugrundelegung aller besetzten Molekülorbitale und findet, im Gegensatz zu den früheren Arbeiten, zwischen den Brückenköpfen des [1.1.1]Propellans 5 deutliche Elektronendichte, die im Bicyclo[1.1.1]pentan 6a vollständig fehlt. Er bezeichnete die Propellanbindung als "fat bond", da ihre Elektronendichte in der Ebene der drei Methylengruppen praktisch ganz auf das von ihnen begrenzte

Dreieck verteilt ist.

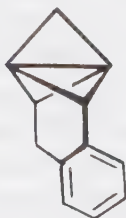
So hat sich zum jetzigen Zeitpunkt der Streit um die elektronische Situation im [1.1.1]Propellan vor allem auf die Frage zugespitzt, ob die Zentralbindung eine normale Bindung sei oder ob sie einen neuen Typ darstelle. Eine endgültige Antwort darauf ist bisher jedoch nicht möglich.

1.2 Problemstellung

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin zu überprüfen, ob sich die Reaktionssequenz, mit der in 17a der dritte Cyclopropanring des [1.1.1]Propellans aufgebaut worden war, auch auf andere Bicyclobutane übertragen ließe. Es schien ein sehr reizvolles Ziel, auf diese Weise zu [1.1.1]Propellan-Derivaten zu gelangen, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse und eventuell auch für eine Differenzelektronendichte-Bestimmung eignen. Da vor allem für letztere Untersuchung Strukturdaten hoher Präzision benötigt werden^{25,26)}, wie man sie am zuverlässigsten von Verbindungen starrer Geometrie erhält, schien 18 aufgrund seiner flexiblen Dreikohlenstoffbrücke weniger geeignet. Die synthetischen Bemühungen sollten sich deshalb vor allem auf die Propellane 20 und 21 erstrecken, deren Kohlenstoffbrücke nicht mehr durchschwingen kann.



20



21



22

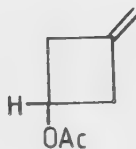
Weitere Einsicht in die Bindungssituation der [1.1.1]Propellane ist auch aus der Größe der ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten zu erhalten, deren Wert durch den s-Anteil

der Bindung zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen entscheidend mitbestimmt wird²⁷⁾. Aus diesem Grund war auch die Synthese von 22, dessen Brückenkopf-atome im Gegensatz zu 18, 20 und 21 anisochron sind, geplant.

Eingehende Untersuchungen über die Reaktivität von [1.1.1]Propellanen gab es zu Beginn dieser Arbeit aufgrund ihrer Unzugänglichkeit nicht. Die einzigen bis dahin bekanntgewordenen Reaktionen waren die Thermolyse von 5, die zu 23 führte, und die Addition von Eisessig an 5 unter Bildung des Acetats 24a¹²⁾. Da nun mit 18 ein [1.1.1]Propellan in Gramm-Mengen zur Verfügung stand, sollten an diesem exemplarisch die Reaktionsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse untersucht werden.



23



24a

2 Synthesewege zu [1.1.1]Propellanen

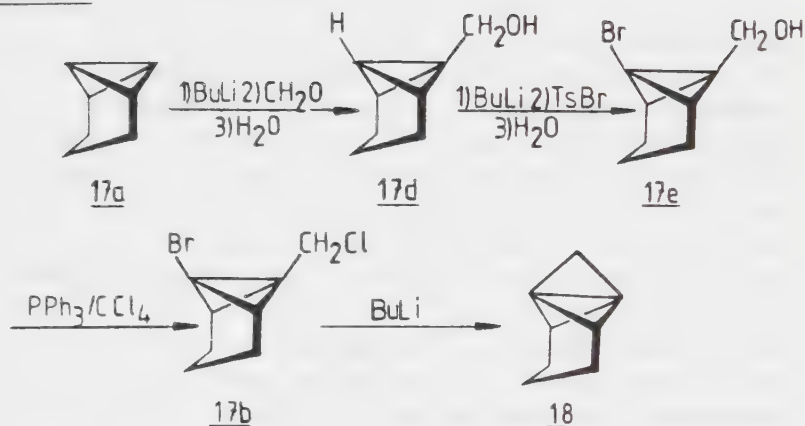
2.1 Synthesen über 4-Brombicyclo[1.1.0]but-1-yl-carbinylochlide

2.1.1 Darstellung von 18

Bei der Synthese von 18 wurde, wie in Schema 1 gezeigt wird, mehrmals von der schon lange bekannten Acidität²⁸⁾ der Brückenkopfprotonen in Bicyclobutanen Gebrauch gemacht.

Der Kohlenwasserstoff 17a wurde mit BuLi am Brückenkopf zum Anion 17c metalliert, das mit Formaldehyd zum substituierten Methanol 17d umgesetzt wurde. Erneute De-

Schema 1:



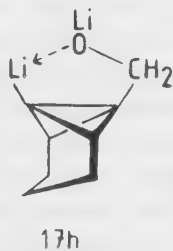
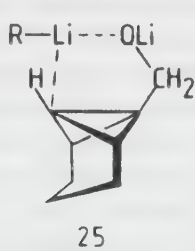
<u>17</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>
R ¹	H	Br	Li	CH ₂ OH	Br	CH ₂ OH	CH ₂ OLi	Li	Br	Li
R ²	H	CH ₂ Cl	H	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H	CH ₂ OLi	CH ₂ OLi	CH ₂ OTs

protonierung des Bicyclobutans und Bromierung mit Tosylbromid (TsBr) lieferte 17e, das mit Tetrachlorkohlenstoff/Triphenylphosphin in das Dihalogenid 17b überführt wurde. Dessen Reaktion mit BuLi ergab das Zielmolekül 18; bezogen auf 17a wurde es mit 10% Ausbeute erhalten.

Um die Untersuchungen an 18 mit genügend Material durchführen zu können, war es offensichtlich von Vorteil, seine Synthese gegenüber den Literaturvorschriften²⁹⁾ weiter zu verbessern. Der erste Schritt hierzu bestand darin, daß man das Brückenkopfion 17c direkt mit polymerem Paraformaldehyd umsetzte. Diese einfache Methode, die ohne den erheblichen apparativen Aufwand bei der Darstellung und Einleitung von gasförmigem, monomeren Formaldehyd auskommt, hatte sich schon bei der Darstellung anderer Alkohole bewährt³⁰⁾. 17d konnte ohne Probleme von dem in kleinen Mengen entstandenen Diol 17f (5%) destillativ abgetrennt werden; es wurde mit 70% Ausbeute isoliert. Das Nebenprodukt 17f wird vermutlich durch eine

nachgeschaltete Metallierung des Alkoholats 17g durch 17c zum Dianion 17h und dessen anschließender Reaktion mit Paraformaldehyd gebildet. Die erneute Deprotonierung von 17g muß sehr viel schneller als bei 17a ablaufen; d.h. die Acidität von 17g ist wesentlich größer als die von 17a. Hierfür dürften hauptsächlich zwei Gründe verantwortlich sein³¹⁾:

- a) Die Komplexierung des angreifenden Agens 17c durch den Sauerstoffs substituenten stabilisiert den Übergangszustand 25 der Deprotonierung. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der kinetischen Acidität von 17g.
- b) Auch die thermodynamische Acidität von 17g wird erhöht, da die korrespondierende Base 17h aufgrund der intramolekularen Komplexierung³²⁾ des Lithium an C-7 durch das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs energetisch ebenfalls abgesenkt wird.



Die Ausbeute des Schrittes von 17d zum Bromid 17e ließ sich durch Senken der Reaktionstemperatur von 0°C auf -10°C auf über 70% erhöhen. Von Interesse ist, daß schon auf dieser Stufe das Propellan 18 in geringer Ausbeute (≈2%) entstand. Über den Mechanismus seiner Bildung können nur Mutmaßungen angestellt werden, da eine eingehende Untersuchung hierzu nicht durchgeführt wurde: Tosylchlorid und -bromid wirken gegenüber Carbanionen als Halogenierungsmittel³²⁾, sind aber auch gute Reagenzien zur Überführung von Alkoholaten in die entsprechenden Tosylate³³⁾. In 17h stehen dem Tosylbromid also a priori zwei Reaktionsmöglichkeiten offen:

- a) Angriff an C-7 unter Bildung des Bromids 17i.

b) Veresterung des Alkoholats 17h zum Tosylat 17j.

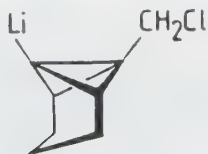
Die Hauptreaktion verläuft über den Weg a; das im untergeordneten Maße über den Weg b erzeugte 17j bildet in einem intramolekularen nucleophilen Substitutionsschritt das Propellan 18. Der intramolekulare Angriff eines Carbanions auf einen Sulfonsäureester wurde mehrfach zum Aufbau von Dreiringen eingesetzt, so auch zur Bildung einiger [4.1.1]Propellan-Derivate^{34,35}).

Die Überführung von 17e in das Dihalogenid 17b folgte im wesentlichen den Literaturangaben. Allerdings konnte die Reaktionsdauer von 12 Stunden auf 4 Stunden herabgesetzt werden; die durchschnittliche Ausbeute an 17b betrug über 70%. Es konnte als "Lagerform" des Propellans 18 ohne Zersetzung über Monate hinweg im Tiefkühlschrank bei -12°C aufbewahrt werden.

Der letzte Schritt in der Sequenz, die Überführung von 17b in 18, wurde in zwei Punkten abgeändert. Als erstes erwies es sich als unnötig, die Reaktion nach dem ursprünglich angewendeten Verdünnungsprinzip durchzuführen; offensichtlich ist der intramolekulare Ringschluß des Anions 17k gegenüber der intermolekularen Reaktion so bevorzugt, daß auch bei höheren Konzentrationen keine Polymerisation erfolgte. Außerdem konnte die Base BuLi durch halogenidhaltiges Methyllithium (MeLi) ersetzt werden, was insofern von Vorteil war, als sich das entstandene Methylbromid im Gegensatz zu Butylbromid ohne jedes Problem von 18 abtrennen ließ. Es ist an und für sich nicht selbstverständlich, daß die Bildung von 18 auch mit MeLi erfolgreich abläuft. Der Halogen-Metall-Austausch ist eine reversible Reaktion³⁶), deren Gleichgewichtslage wesentlich durch die thermodynamische Stabilität der beteiligten Carbanionen bestimmt ist. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei der Reaktion zwischen 17b und MeLi das Gleichgewicht ganz auf die Seite der Edukte verschoben ist. Jedoch sorgt der Ringschluß des Halogen-Metall-Austauschproduktes 17k zu 18 als irreversible Folgereaktion dafür, daß 17k stets nachgebildet wird.

Das Propellan 18, das so mit 70% Ausbeute isoliert

wurde (25% bezogen auf 17a), war stets mit kleinen Mengen ($\approx 2\%$) einer Verbindung verunreinigt, der das hochaufgelöste Massenspektrum die Summenformel C_9H_{14} zuordnete. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte diese Zusammensetzung und zeigte darüber hinaus, daß sowohl eine exocyclische Methylen- als auch eine Methylgruppe Strukturelemente der unbekannten Verbindung sind. Es handelt sich also um das formale Additionsprodukt von Methan an eine zu 18 isomere Verbindung; eine eindeutige Aufklärung ihrer Konstitution gelang jedoch nicht. Es ließ sich von 18 durch Destillation nicht trennen, störte aber glücklicherweise bei weiteren Umsetzungen des Propellans nicht. 18 selbst konnte unter Stickstoff bei $-12^{\circ}C$ für einige Tage gelagert werden. Allerdings trübte sich die im Rein- zustand klare Flüssigkeit auch unter diesen Bedingungen rasch ein, und es fiel ein weißer, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um ein Polymer der Struktur 26 handelt, das, in Analogie zur thermischen Polymerisation von 3a, durch Spaltung der Zentralbindung von 18 entstanden ist. Die Natur der Endgruppen X und Y ist unbekannt. In Lösung dagegen ist 18 bei Sauerstoffausschluß auch bei Raumtemperatur tagelang haltbar. Erst zu einem sehr viel späteren Zeitpunkt stellte sich heraus, daß 18 bei $-78^{\circ}C$ mehrere Wochen praktisch unzersetzt gelagert werden kann. Bei dieser Temperatur liegt es im festen Zustand vor und scheint gegenüber Polymerisationsreaktionen wesentlich unempfindlicher zu sein als in flüssiger Phase.



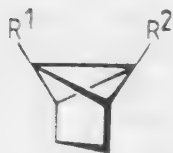
17k



26

2.1.2 Darstellung von 20

Die Methode, die sich zur Synthese des [1.1.1]Propellans 18, ausgehend vom entsprechenden Bicyclobutan 17a bewährt hatte, ließ sich ohne weiteres auf das niedere Homologe 20 bzw. 27a übertragen.



27

<u>27</u>	a	b	c	d	e
R ¹	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	Br	Br
R ²	H	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ Cl
% Ausbeute	/ 63		4	88	84

Wie aus den Angaben im Substituentenschlüssel zu 27 ersichtlich ist, verliefen die einzelnen Reaktionen, abgesehen von der Darstellung von 27b, mit deutlich höheren Ausbeuten als bei 17a. Das Propellan 20 selbst konnte allerdings aus der Reaktion von 27e mit MeLi lediglich mit 47% Ausbeute isoliert werden. Ein Grund hierfür dürfte die im Vergleich zu 18 höhere Flüchtigkeit von 20 sein, weshalb sich letzteres nur unter Verlusten vom Lösungsmittel Diethylether (Et₂O) abtrennen ließ. Im übrigen war hier die Verwendung von MeLi unerlässlich, da beim Einsatz von BuLi durch den Halogen-Metall-Austausch Butylbromid entstand, das vom Propellan aufgrund des ähnlichen Siedepunktes nicht zu trennen war. 20 konnte anhand seiner spektroskopischen Daten einwandfrei identifiziert werden (siehe Kap.3). Für die Stabilität von 20 gilt das für 18 Gesagte.

2.1.3 Darstellung von 22

Analog zu 18 und 20 wurde das bezüglich seiner Brückenköpfe unsymmetrische Propellan 22 dargestellt; seine Ausbeute betrug, bezogen auf das Bicyclobutan 28a, 21%.



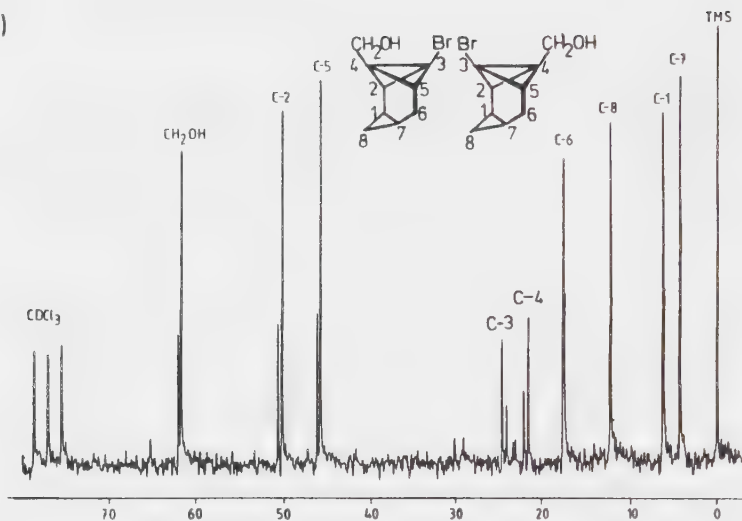
<u>28</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R^1	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	Br	Br	Cl
R^2	H	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ Cl	H
% Ausbeute	/ 70		6	80	63	/

Im Laufe der Synthese fielen die Zwischenprodukte 28b, 28d und 28e als Diastereomerengemische an, da sich die Substituenten R^1 bzw. R^2 an den Brückenköpfen entweder in syn- oder in anti-Position zum Cyclopropanring befinden können. Durch ^1H -NMR-Integration eines Gemisches von 28b wurde ein Verhältnis syn:anti von 1:3 ermittelt; dies entspricht in etwa dem Isomerenverhältnis des Gemisches von 28f, das durch Deprotonierung von 28a und Umsetzung mit Tosylchlorid erhalten worden war³⁷⁾. Eine Trennung der Diastereomeren erschien nicht notwendig, da der letzte Schritt, die Umsetzung von 28e mit MeLi, aus beiden isomeren Formen heraus zum gleichen Produkt 22 führte.

Sowohl alle Zwischenprodukte als auch 22 wurden auf spektroskopischem Wege charakterisiert. Besonders instruktiv ist der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren, die sich für die Bicyclobutane 28b, 28d und 28e durch einen doppelten Liniensatz auszeichnen (siehe Abb. 2a), wohingegen das Spektrum des Propellans 22 den erwarteten einfachen Liniensatz zeigt (Abb. 2b).

Im Gegensatz zu 20 konnte 22 nicht rein dargestellt werden. Es war von einer olefinischen Verunreinigung begleitet, die sich destillativ nicht abtrennen ließ. In einem gewissen Widerspruch zu den Erfahrungen mit anderen [1.1.1]Propellanen steht auch die Beobachtung, daß 22 sehr viel weniger polymerisationsempfindlich als diese zu sein scheint; es ließ sich über Wochen unter Stickstoff bei -12°C aufbewahren, ohne daß das Auftreten polymerer Produkte zu bemerken gewesen wäre.

a)



b)

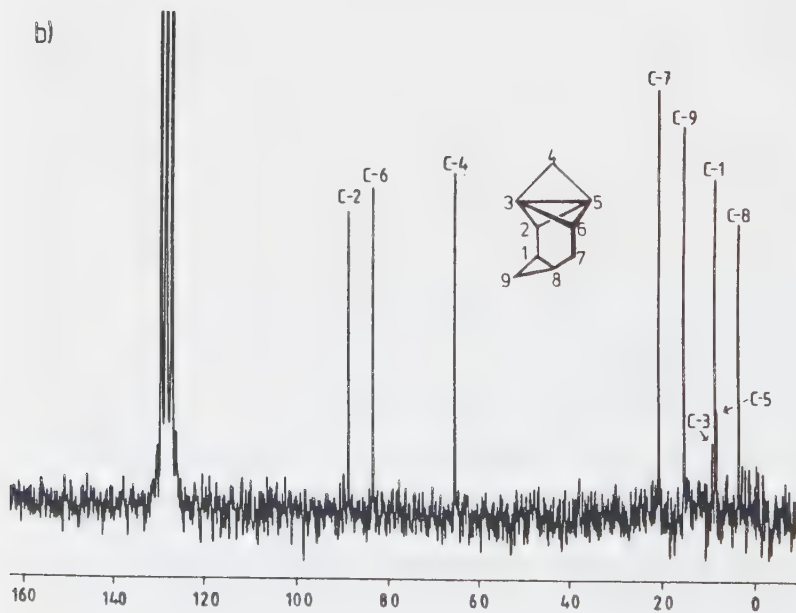
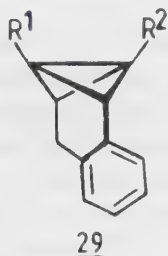


Abb. 2: a) ^{13}C -NMR-Spektrum von **28d** in CDCl_3

b) ^{13}C -NMR-Spektrum von **22** in C_6D_6

2.1.4 Darstellung von 21

Weniger erfreulich gestaltete sich der Versuch, auf analogem Wege das Propellan 21 zu synthetisieren. Die Deprotonierung von 29a mit einem Moläquivalent BuLi in Et₂O ergab nach Umsetzung mit Paraformaldehyd und wäßriger Aufarbeitung ein Produktgemisch, aus dem durch Destillation bzw. Kristallisation 29a (37%), 29b (34%) und 29c (30%) gewonnen werden konnten. Das Diol 29c wurde wahrscheinlich, in Analogie zu 17f, 27c und 28c, durch nachgeschaltete Metallierung des Alkoholats 29d durch das Anion 29e und Reaktion mit Paraformaldehyd erzeugt; diese Bildungsweise erklärt auch die Tatsache, daß erhebliche Mengen des Eduktes 29a zurückisoliert wurden. Setzte man vor der Zugabe des polymeren Aldehyds dem Reaktionsansatz Tetrahydrofuran (THF) zu, so stieg die Ausbeute an gewünschtem 29b auf 51%. Daneben wurden 26% des Bicyclobutans 29a und 10% des Diols 29c isoliert.



<u>29</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>
R ¹	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	Li	Br	Br
R ²	H	H	CH ₂ OH	Li	H	CH ₂ OH	CH ₂ Cl

Reaktion von 29b mit zwei Moläquivalenten BuLi, gefolgt von einem Moläquivalent TsBr, führte zu 29f, das sich destillativ nicht reinigen ließ, da es hierbei teilweise in olefinische Produkte umlagerte. Versuche, es durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid rein zu erhalten, endeten mit seiner vollständigen Isomerisierung. Deshalb wurde 29f als Rohprodukt mit Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff zu 29g umgesetzt, das durch Destillation zum größten Teil von ungesättigten Nebenprodukten abgetrennt werden konnte. Ließ man es mit BuLi reagieren, so erhielt man ein rotes Öl, aus dem durch Destillation

und anschließende Tieftemperaturkristallisation 21 in Form weißer Kristalle, die bei etwa 0°C schmolzen, isoliert und anhand seiner spektralen Daten charakterisiert wurde (siehe Abb. 3). Bezogen auf 29a schwankte die Ausbeute zwischen 1-5%.

In kristalliner Form erwies sich 21 als stabil; es konnte wochenlang bei -12°C unter Stickstoff aufbewahrt werden. Dagegen zeigte es in Lösung eine ausgeprägte Tendenz, sich in Olefine unbekannter Natur umzulagern; besonders beeindruckend war seine Polymerisationsfreudigkeit, vor allem im reinen, flüssigen Zustand. Deshalb mußte vor allem das Umkristallisieren mit sorgfältig entgasten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Diese erhöhte Empfindlichkeit von 21 im Vergleich zu seinen aliphatischen Verwandten kommt nicht ganz unerwartet, da der anellierte Benzolring jeden Übergangszustand, der sich in 21 durch homo- oder heterolytische Spaltung der Seitenbindung zwischen C-1 und C-2 (bzw. C-2 und C-7) ausbildet, mesomer stabilisiert.

Für die Darstellung dieses Propellans hatte sich also der "konventionelle" Weg als nicht sehr ergiebig erwiesen. Abhilfe brachte hier eine Synthesemethode, die in einem einzigen Schritt, ausgehend vom Bicyclobutan 29a, den dritten Cyclopropanring zum Propellan 21 schließt (siehe Kap.2.2).

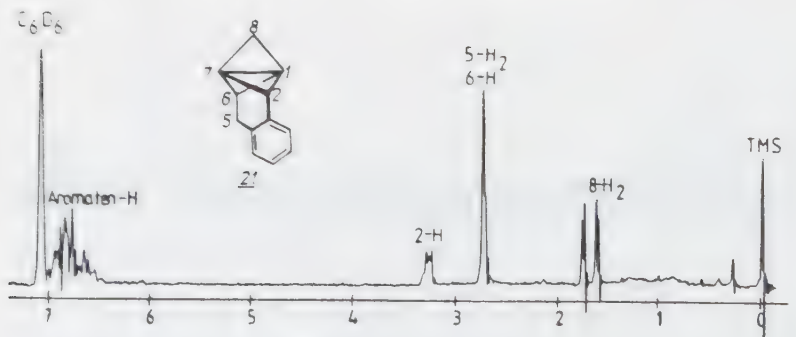
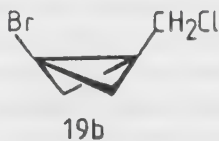


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von 21 in C_6D_6

2.1.5 Zur Synthese des Grundkörpers 5

Die Methode³⁸⁾, durch Reaktion von 1,1-Dibrom-2-chlormethylcyclopropanen mit MeLi 1-Brombicyclobutane darzustellen, eröffnete die Möglichkeit, das [1.1.1]Propellan 5 in einem Schritt durch Umsetzung des Cyclopropan¹⁶ mit zwei Moläquivalenten BuLi zu synthetisieren^{19,29)}. Hierbei wird im ersten Schritt das disubstituierte Bicyclobutan 19b gebildet, das in einem weiteren Halogen-Metall-Austauschschritt, gefolgt vom intramolekularen Ringschluß, in das [1.1.1]Propellan 5 übergeht.



Auch hier erwies es sich als unnötig, das Verdünnungsprinzip anzuwenden, um intermolekulare Substitutionsreaktionen zu verhindern. Bei der Umsetzung mit MeLi als Agens für den Halogen-Metall-Austausch entstand neben 5, dessen spektroskopische Ausbeute zu 70% ermittelt wurde, auch Methylbromid. Es konnte wegen seines ähnlichen Siedepunktes nicht von der etherischen Propellan-Lösung abgetrennt werden, störte jedoch glücklicherweise bei den meisten Umsetzungen von 5 nicht. Benötigte man eine Lösung von 5, die kein Alkylhalogenid mehr enthielt, so bot sich BuLi als metallorganische Base an. Das im Reaktionsverlauf entstandene Butylbromid konnte durch mehrmaliges Umkondensieren im Vakuum entfernt werden; allerdings sank die Ausbeute an 5 hierbei auf 50%.

Ein Nachteil dieser Darstellungsmethode für 5 ist, daß es in jedem Falle in Et₂O als Lösungsmittel anfällt. Es erschien deshalb lohnenswert, nach Möglichkeiten zu suchen, wie 5 rein dargestellt werden könnte. Ein Versuch, den Halogen-Metallaustausch an 16 in einem schwerflüch-

tigen Lösungsmittel durchzuführen, aus dem man das Propellan herausdestillieren könnte, scheiterte. Setzte man 16 mit Buli in Dibutylether um, so ließen sich nur Spuren von 5 nachweisen.

Ein weiterer Versuch ging vom Bicyclo[1.1.1]pentan 6c aus. Tropfte man das Diiodid, in Triglyme gelöst, bei 60°C zu einer Suspension von Lithium im selben Lösungsmittel und destillierte gleichzeitig alles bei dieser Temperatur im Wasserstrahlvakuum Flüchtige ab, so sammelten sich in der Vorlage einige Tröpfchen einer niedrigsiedenden Flüssigkeit, die sich im ¹H-NMR-Spektrum als ein 1:3-Gemisch von 6a und 5 zu erkennen gab. Von einer weiteren Verbindung, bei der es sich vermutlich um ein Ether-spaltungsprodukt des Lösungsmittels handelte, konnten die beiden Kohlenwasserstoffe durch vorsichtiges Umkondensieren befreit werden. Senkte man die Reaktionstemperatur, so wurden nur noch Spuren des Propellans isoliert; Erhöhung auf 70°C führte zum Anwachsen des Bicyclopentananteils im Produktgemisch.



	<u>6</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>
R ¹	I	I		Li	Li	I
R ²	I	Li	Li	H	H	

Ein möglicher Bildungsmechanismus für 6a sieht folgendermaßen aus: 6c bildet mit Lithium das Monoanion 6d. An dieser Stelle tritt eine Reaktionsverzweigung ein. Entweder spaltet das Anion in einer intramolekularen Wurtz-kupplung Lithiumiodid ab und geht in 5 über. Andererseits kann erneute Reaktion von 6d mit Lithium zum Dianion 6e führen, das als tertiäres Anion in Triglyme nicht stabil ist; es deprotoniert das Lösungsmittel und wandelt sich über die Zwischenstufe des Monoanions 6f in den Kohlenwasserstoff 6a um. Eine dritte, wahrscheinlichere Reaktionsmöglichkeit besteht darin, daß 6d vom Lösungsmittel zu 6g protoniert wird, das durch Austausch des Halo-

gens gegen Lithium in 6f übergeht und schließlich nach erneuter Protonenabstraktion aus dem Lösungsmittel zu 6a reagiert. Die analoge Bildung von Propanen ist als Nebenreaktion der klassischen Cyclopropan-Synthese, die sich der Umsetzung von 1,3-Dihalogen-Propanen mit Metallen in protischen Lösungsmitteln bedient, seit langem bekannt³⁹⁾.

Um das Auftreten des Bicyclopentylanions 6d, das Anlaß zur Entstehung von 6a geben kann, auszuschließen, wurde 16 unter denselben Bedingungen mit Lithiumsand umgesetzt. Unerwarteterweise war das Ergebnis dem des obigen Versuches zum Verwechseln ähnlich: Auch hier entstand ein Gemisch von 5, 6a und Zersetzungsprodukten von Triglyme. In diesem Fall läßt sich jedoch die Bildung von 6a nicht mehr wie oben plausibel machen, können doch jetzt brückenkopfhalogenierte Bicyclopentane als Vorläufer für 6a keine Rolle mehr spielen. Die Ergebnisse legen vielmehr eine andere Deutung des Reaktionsablaufes nahe: 16 reagiert mit Lithium primär zum gewünschten Propellan. Dies addiert in einer Folgeraktion Lithium an die Zentralbindung unter Bildung des Dianions 6e. Formal entspricht ein solcher Schritt der bekannten Addition von metallischem Lithium an Dialkylalkyne, die zu vicinalen Dilithioalkenen führt⁴⁰⁾. Die anschließende Protonierung des Dianions 6e durch das Lösungsmittel führt zu 6a. Auch die Entstehung von 6a aus 6c mag über die Propellan-Zwischenstufe verlaufen.

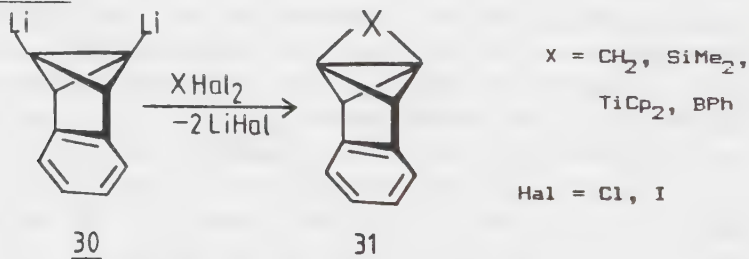
Die Vermutung, daß die Zentralbindung von Propellanen Lithium zu addieren vermag, wurde schon früher geäußert⁴¹⁾. Dies erscheint auch plausibel, wenn man bedenkt, daß das [1.1.1]Propellan 5 ein niedrigliegendes LUMO besitzt^{8,10)}. Auch die Beobachtung, daß 18 mit Lithium in Ethylamin glatt unter Spaltung der Zentralbindung reagiert (siehe Kap.7.2), gibt einem Mechanismus, dessen entscheidender Schritt die Addition des Metalls an die Propellanbildung ist, Rückenstärkung, ohne ihn jedoch letztendlich zu beweisen.

2.2 Eine Eintopfsynthese für [1.1.1]Propellane

Die Fähigkeit von 29a, mit zwei Moläquivalenten BuLi das Dianion 29h zu bilden⁴²⁾, legte den Gedanken nahe, dieses mit geminalen Dihalogeniden zu [1.1.1]Propellanen umzusetzen.

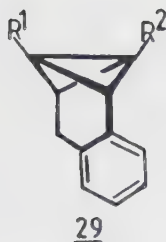
Frühere Versuche wurden, wie in Schema 2 gezeigt, mit dem Dianion des Naphthvalens (30) durchgeführt⁴³⁾. Jedoch brachte der Einsatz von Methylenchlorid oder -iodid, Dimethyldichlorsilan, Phenylbordichlorid oder Titanocen-dichlorid als Biselektrophil in keinem Fall das gewünschte Produkt 31.

Schema 2:



Für diese Mißerfolge kamen vor allem zwei Gründe in Betracht.

- a) Über die Stabilität der Propellane 31 war (und ist) nichts bekannt; aufgrund des anellierten Aromaten ist allerdings mit einer erhöhten Isomerisierungstendenz zu rechnen.
- b) Die Halbwertsbreiten der ^{13}C -Signale von 30 betragen bis zu 200 Hz. Der Grund hierfür ist die intermolekulare Vernetzung des Dianions⁴²⁾ unter Bildung von oligomeren Aggregaten, die sich weder durch starke Verdünnung noch durch komplexierende Reagenzien in kleinere Cluster aufbrechen ließen. Unter diesen Voraussetzungen reagierten die beiden bisfunktionellen Verbindungen Dihalogenid und 30 nicht zu 31, sondern unter Bildung oligo- und polymerer Strukturen miteinander.



29	h	i
R ¹	Li	Li
R ²	Li	CH ₂ Cl



Mit diesem Vorwissen wurden von mir die Bemühungen um eine Synthese von [1.1.1]Propellanen über die entsprechenden Dilithiobicyclobutane wieder aufgenommen. Als Modellsystem diente 29a (bzw. 29h), weil hier die Eigenschaften des Produktes 21 schon bekannt waren (siehe Kap.2.1.4). Entscheidend für einen Erfolg schien es mir zu sein, daß das im ersten Schritt entstehende Anion 29i genügend Zeit haben müßte, sich aus der unmittelbaren Nachbarschaft von noch unumgesetztem 29h zu entfernen, ehe das noch verbliebene zweite Halogen substituiert wird. Dadurch sollte die Chance für einen intramolekularen Verlauf des zweiten Substitutionsschrittes, also für die Bildung von 21, steigen, hatte doch das Anion 29i schon seine prinzipielle Befähigung, den Ringschluß zum Propellan einzugehen, unter Beweis gestellt. Es erschien deshalb angebracht, ein Biselektrophil zu verwenden, dessen beide nucleofuge Gruppen sich durch unterschiedliche Austrittsfähigkeit⁴⁴⁾ auszeichnen, die mithin eine deutlich unterschiedliche Geschwindigkeit des ersten und zweiten Substitutionsschrittes gewährleisten.

Die ersten Versuche wurden mit Chloriodmethan durchgeführt. Tropfte man dieses bei -78°C zu einer verdünnten Lösung von 29h in Et_2O , so konnte nach Erwärmung des Ansatzes auf Raumtemperatur und wäßriger Aufarbeitung im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes das Propellan 21 eindeutig identifiziert werden; die Isolierung desselben gelang jedoch nicht. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Reaktionstemperatur von -30°C erzielt. Hier konnte 21 in schwankenden Ausbeuten von 9-20% durch Destillation und Kristallisation rein erhalten werden. Damit war es zum

ersten Mal gelungen, die Reaktion zwischen einem Dilithio-bicyclobutan und einem geminalen Dihalogenuid zum Aufbau des [1.1.1]Propellan-Systems zu nutzen und die Schwierigkeiten, die die mehrstufige Synthese von 21 aus 29a bot, zu umgehen. Die Reaktion sollte sich auch auf andere, an beiden Brückenköpfen metallisierbare Bicyclobutane übertragen lassen; dies wurde durch die Umsetzung von 29f mit Chloriodmethan bestätigt, die 20 in 50% Ausbeute erbrachte.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß es sich bei den obigen Ausführungen zum Mechanismus lediglich um Überlegungen handelt, die letztendlich dazu führten, daß Chloriodmethan als Biselektrophil verwendet wurde. Sie stellen auf keinen Fall einen Reaktionsmechanismus dar, den zu beweisen, ein Ziel dieser Arbeit gewesen wäre. Deren Hauptaugenmerk galt aber vielmehr den präparativen Aspekten von [1.1.1]Propellanen. Es wurden indes keine Beobachtungen gemacht, die im Widerspruch zum vermuteten Reaktionsablauf stünden. Im Gegenteil, die Tatsache, daß 29f mit Dichlormethan lediglich Spuren von 20 ergab, und daß im Reaktionsprodukt von 29h mit Bromchlormethan überhaupt kein Propellan 21 nachgewiesen werden konnte, stellen Ergebnisse dar, die im Einklang mit einem zweifachen Substitutionsmechanismus stehen.

2.3 Der "Carben-Weg" zum [1.1.1]Propellan

Die intramolekulare Addition von Carbenen an Doppelbindungen stellt einen wichtigen synthetischen Zugang zu polycyclischen Systemen dar, der auch schon zur Darstellung von Kleinringpropellanen mit Erfolg beschriftet wurde: Das [4.1.1]Propellan 15¹⁷⁾ ebenso wie das [3.1.1]Propellan 32⁴⁵⁾ wurden durch die Cycloaddition eines Allylcarbens an eine exocyclische Doppelbindung synthetisiert.

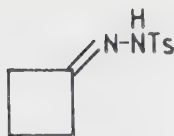
Der entsprechende Vorläufer für das [1.1.1]Propellan 5 ist 3-Methylen-cyclobutyliden (33), dem mehrere Reaktions-



32



33

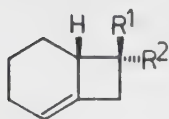


34



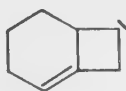
35

möglichkeiten offenstehen. Cyclobutylidene gehen normalerweise Rinkontraktion zu Methylencyclopropanen ein, können aber auch unter 1,2-Wasserstoffverschiebung in Cyclobutene umlagern⁴⁶⁾. So ergibt die alkalische Thermolyse des Hydrazons 34 ein 4:1-Gemisch von Methylencyclopropan und Cyclobuten⁴⁷⁾. Aus 33 entstünde über diese beiden Wege Dimethylencyclopropan 35 und Methylencyclobuten 23. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Addition des Carbens an die Doppelbindung in 33.

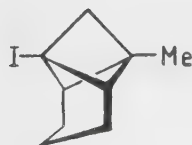


36

	a	b	c
R ¹	I	I	Li
R ²	I	Li	I



37



38a

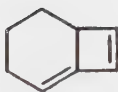
Eine Klärung der Frage, welcher Reaktionsweg beschritten werden würde, scheiterte bisher an der Unzugänglichkeit geeigneter Vorläufermoleküle von 3-Methylencyclobutylidenen⁴⁸⁾. Jedoch fiel mir im Laufe dieser Arbeit mit 36a, das durch Umsetzung von 18 mit Iod dargestellt wurde (siehe Kap.9.2), eine Verbindung in die Hände, die durch Reaktion mit metallorganischen Basen den Zugang zu 37, also einem Derivat von 33, oder den Carbenoiden 36b bzw. 36c eröffnen sollte. Und wirklich lieferte die Umsetzung von 36a mit MeLi bei -30°C das Propellan 18 mit 30% Ausbeute; daneben fiel zu 18% der Tricyclus 38a an (zu seiner Bildungsweise siehe Kap.8.2). Weder 39 und 40, die



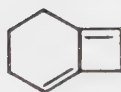
39



40



41



42

Produkte einer Ringkontraktion des Carbens, noch 41 oder 42, die aus 37 durch einen 1,2-Wasserstoff-Shift hervorgegangen wären, konnten nachgewiesen werden. Die ausschließliche Reaktion des Allylcarbens 37, bzw. der Carbenoide 36b und 36c, ist also wider Erwarten⁴⁸⁾ die intramolekulare Addition an die Doppelbindung.

Die Reaktion von 36a mit Meli zum [1.1.1]Propellan 18 ist vom synthetischen Standpunkt aus weniger interessant, da 36a von 18 ausgehend dargestellt wurde. Unterdessen jedoch hat sich der intramolekulare Ringschluß von 3-Methylen-cyclobutylidenen auch als präparativ wertvoller Weg zu [1.1.1]Propellannen, unter ihnen 43⁴⁹⁾ und 44⁵⁰⁾, erwiesen.



43



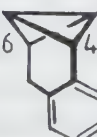
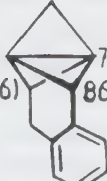
44

3 Spektroskopische Eigenschaften von [1.1.1]Propellannen

3.1 Kernresonanzspektren

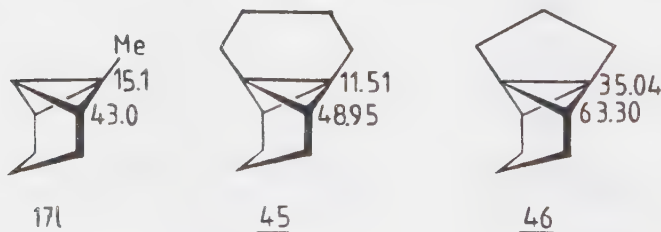
Die Identifizierung der [1.1.1]Propellane erfolgte vor allem anhand ihrer spektroskopischen Daten. Als besonders hilfreich erwiesen sich hierbei die Kernresonanzspektren.

Tab. 1: Ausgewählte ^{13}C -Daten (in ppm) von Bicyclobutanen und Propellanen (28a und 29a in CDCl_3). In Klammern sind die $\Delta\delta$ -Werte ($\delta(\text{Propellan} - \delta(\text{Bicyclobutan}))$) angegeben.

 -3 33 <u>19a</u> 51)	 1.2(+4) 73.8(+41) <u>529</u>
 5.9 40.3 <u>17a</u> 51)	 66.6 9.4(+3.5) 86.5(+46.2) <u>18</u> 29)
 2.4 34.0 <u>27a</u> 51)	 70.7 11.8(+9.4) 84.1(+50.1) <u>20</u>
 4.6 41.9 5.0 36.8 <u>22</u>	 65.9 8.5(+3.9) 9.5(+4.5) 88.7(+46.8) 83.5(+46.7) <u>28a</u> 37)
 36.6 3.5 40.3 <u>29a</u> 52)	 67.2 7.9(+4.4) 84.2(+47.6) 86.3(+46.0) <u>21</u>

In der Tab. 1 sind die wichtigsten ^{13}C -NMR-Daten der einzelnen Propellane, ebenso wie die der Ausgangsbicyclobutane, angegeben.

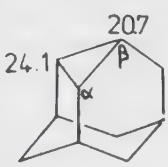
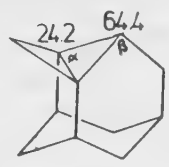
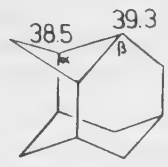
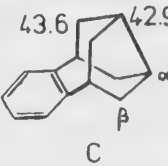
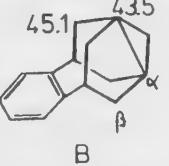
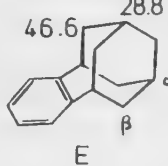
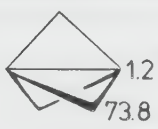
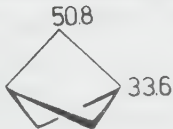
In den ^{13}C -NMR-Spektren ist die Resonanz der "Flanken" im Bereich zwischen 80 und 90 ppm am auffälligsten; sie stellen Rekordwerte für aliphatische Kohlenstoffatome dar. Die Signale sind gegenüber denen der entsprechenden Bicyclobutane um 40 - 50 ppm tieffeldverschoben; diese Differenz macht deutlich, daß der Übergang vom Bicyclo[1.1.0]butan zum [1.1.1]Propellan mit einer durchgreifenden Änderung der elektronischen Struktur verbunden sein muß. Die Tieffeldverschiebung der Flankenatome, die in den [1.1.1]Propellanen ihren Höhepunkt hat, zeichnet sich auch schon bei anderen [k.1.1]Propellanen ab. Das Signal von C-2 (bzw. C-6) in 171 wird beim Einbau des Bicyclobutans in das [4.1.1]Propellan 45⁵³⁾ um 6 ppm tieffeldverschoben. Reduzierung des Sechsrings um eine Methylengruppe zum [3.1.1]Propellan 46⁵⁴⁾ geht mit einem weiteren Tieffeldshift von 14 ppm einher, der bei noch weiterer Verkleinerung der dritten Propellanbrücke in 18 seinen höchsten Wert erreicht.



Auch die Brückenkopfsignale der Propellane sind gegenüber denen der Bicyclobutane durchwegs zu tieferem Feld verschoben; allerdings handelt es sich hierbei lediglich um Differenzen von 4 - 10 ppm. Im Gegensatz zu den Flankenatomen läßt sich hier auch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Größe des dritten Kohlenstoffrings in den [k.1.1]Propellanen und den Verschiebungswerten für die Brückenkopf-atome erkennen.

Ähnliche Beobachtungen wurden schon früher an anderen Propellanen gemacht (Tab. 2). So erfährt die β -Position beim Übergang vom 2,4-Dehydroadamantan (A)⁵⁵⁾ zum [3.1.1]Propellan (32)⁴⁵ einen Tieffeldshift von 43.7 ppm. Der Effekt, den der Cyclopropanring in den [k.1.1]Propellanen hat, ist im [3.3.1]Propellan B⁵⁶⁾ nur noch in geringem Ausmaß zu sehen. Hier ist im Vergleich zu C die β -Position um 1.5 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Tab. 2: ^{13}C -NMR-Daten (in ppm) verschiedener [k.1.1]Propellane und ihrer Referenzverbindungen (siehe Text).

 <u>A</u>	 <u>32</u>	 <u>D</u>
 <u>C</u>	 <u>B</u>	 <u>E</u>
 <u>17a</u>	 <u>18</u>	 <u>38f</u>
 <u>19a</u>	 <u>5</u>	 <u>6a</u>

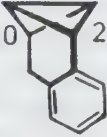
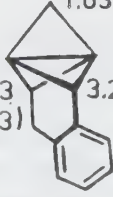
Wie auch bei den [1.1.1]Propellanen, sind bei 32 und B die Verschiebungsdifferenzen der Brückenköpfe bezüglich A bzw. C weniger signifikant.

Eine weitere Gesetzmäßigkeit zeigt sich beim Vergleich der [1.1.1]Propellane 5 und 18 mit den aus ihnen durch Hydrogenolyse der Zentralbindung hervorgegangenen Kohlenwasserstoffen 6a⁵⁷⁾ bzw. 38f (siehe Kap.7.2). In beiden Fällen sind in den Propellanen die Brückenkopfsignale zu höherem Feld verschoben, während die Signale der Methylenkohlenstoffe in 5 bzw. von C-2, C-6 und C-8 in 18 gegenüber den reduzierten Verbindungen bei tieferem Feld absorbieren. Analoge Beobachtungen wurden beim Übergang von 32 zu D gemacht⁵⁸⁾. Ausnahme von dieser "Regel" ist das [3.3.1]Propellan B, bei dem sich die Knüpfung der Bindung zwischen den α -Atomen in E in einem Tieffeldshift der Brückenköpfe äußerte⁵⁶⁾.

Eine umfassende Erklärung für die auffälligen Signallagen in [1.1.1]Propellanen steht zum jetzigen Zeitpunkt noch aus. Die Untersuchung⁶⁰⁾ des Festkörper-¹³C-NMR-Spektrums des Grundkörpers 5 zeigte jedoch, daß für die extremen Tieffeldverschiebungen der Methylenprotonen in 5 vor allem paramagnetische Beiträge im Abschirmungsterm verantwortlich zu machen sind. Somit sind die ¹³C-NMR-Daten ein weiterer Hinweis auf die ungewöhnliche Ladungsverteilung in [1.1.1]Propellanen, die auch in den schon erwähnten theoretischen^{9,10,11)} und experimentellen⁷⁾ Arbeiten deutlich wird.

Weniger aussagekräftig sind die ¹H-NMR-Spektren der [1.1.1]Propellane (Tab. 3). Ihr wesentliches Charakteristikum ist der Tieffeldshift der Flankenprotonen im Vergleich zu den entsprechenden Bicyclobutanen, der einmal mehr die besondere elektronische Situation in [1.1.1]Propellanen widerspiegelt.

Tab. 3: Ausgewählte ^1H -NMR-Daten von Bicyclobutanen und Propellanen in C_6D_6 (18a und 29a in CDCl_3). In Klammern sind die $\Delta\delta$ -Werte ($\delta(\text{Propellan}) - \delta(\text{Bicyclobutan})$) angegeben.

 0.49(endo) 1.50(exo) <u>19a</u>	 2.57(+1.07 bzw 2.08) <u>5</u>
 2.25 <u>17a</u>	 1.55 2.75(+0.50) <u>18</u>
 1.91 <u>27a</u>	 2.32 2.73(+0.82) <u>20</u>
 2.14 2.66 <u>28a</u>	 1.40/1.43 2.49 (+0.35) 3.18(+0.52) <u>22</u>
 2.30 2.65 <u>29a</u>	 1.63/1.76 2.73 (+0.43) 3.28(+0.63) <u>21</u>

3.2. Infrarotspektren

Den IR-Spektren von 5 und 18 ist eine intensive Absorptionsbande im Bereich um 600 cm^{-1} gemeinsam^{12,19)}. Sie ist auf eine antisymmetrische Streckschwingung der Zentralbindung zurückzuführen, wie sie in Abb. 4 schematisch gezeigt ist⁶¹⁾.

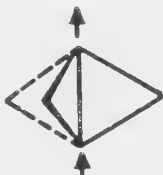


Abb. 4: "Propellanschwingung" in 5

SCF-Rechnungen auf der Grundlage des $6-31G^*$ -Basis-satzes, dessen Anwendung sich als unerlässlich für die Berechnung der Eigenschaften hochgespannter Systeme erwiesen hat^{9,61)}, ergaben für diese Schwingung eine starke Änderung des Dipolmoments, die für die große Intensität der Bande verantwortlich ist. Die ^{13}C -Daten der Propellane spiegeln wider, daß an den Brückenköpfen hohe Ladungsdichte herrscht, während die Flanken sich ebenso wie die Methylengruppe des dritten Cyclopropanrings in einer relativ ladungsarmen Umgebung befinden; ab-initio-Rechnungen an 5 bestätigen dies²⁴⁾. Damit wird allein schon aus der Ladungsverteilung in den Propellanen, wie sie sich aus den Kernresonanzdaten ergibt, deutlich, daß die antisymmetrische Streckschwingung der Zentralbindung mit einer anomal großen Änderung des Dipolmoments einhergehen muß.

Die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Propellane 20, 21 und 22 fügten sich in dieses Bild ein (Tab. 4); die intensivste Bande wurde jeweils im Bereich um 600 cm^{-1} gefunden. Es scheint sich somit um ein Phänomen zu handeln, das für alle bisher bekannten [1.1.1]Propellane typisch ist.

Tab. 4: Wellenzahlen der antisymmetrischen Streck-
schwingung von [1.1.1]Propellanen

<u>5</u> : 603 cm ⁻¹ ;		<u>18</u> : 595 cm ⁻¹ ;
<u>20</u> : 609 cm ⁻¹ ;	<u>21</u> : 596 cm ⁻¹ ;	<u>22</u> : 615 cm ⁻¹

3.3 Photoelektronenspektren

Von den Propellanen 18 und 20 wurden die Photoelektronenspektren aufgenommen⁶²⁾. Das erste Ionisationspotential (IP) von 18 wurde zu 9.35 eV bestimmt, das von 20 beträgt 9.50 eV (siehe Abb. 5). Auffallend ist hierbei, daß sich die Differenz der Anregungsenergien, die bei den Bicyclobutanen 17a und 27a 0.71 eV ausmacht, auf 0.15 eV in den [1.1.1]Propellanen 18 und 20 reduziert hat.

Tab. 5: Vertikale Ionisationspotentiale (In eV) von Bicyclobutanen und [1.1.1]Propellanen; in Klammern sind die Halbhöhenbreiten angegeben.

<u>19a</u> : 9.17 (0.73) ⁶⁴⁾	<u>17a</u> : 8.72 ⁶⁶⁾	<u>27a</u> : 9.43 ⁶⁶⁾
<u>5</u> : 9.71 (0.25) ⁶⁵⁾	<u>18</u> : 9.35 (0.29)	<u>20</u> : 9.50 (0.28)

Auf den ersten Blick erscheint es überraschend, daß das erste IP sowohl von 18 als auch von 20 höher liegt als das der entsprechenden Bicyclo[1.1.0]butane 17a bzw. 27a. Bei diesen beiden Verbindungen ist das HOMO im wesentlichen in der Zentralbindung zwischen den Brückenköpfen lokalisiert. Theoretische Arbeiten⁶³⁾ haben gezeigt, daß diese Bindung durch eine Mischung von 2p, 2p σ - und 2p, 2p - π -Wechselwirkungen zustandekommt, die Brückenkopf-atome hierfür also nahezu reine 2p-Orbitale zur Verfügung stellen. Anders im [1.1.1]Propellan! Nach Newton⁸⁾ sind hier Atomorbitale der Hybridisierung sp^{4.13}, also solche mit deutlichem s-Anteil, an der Bildung des

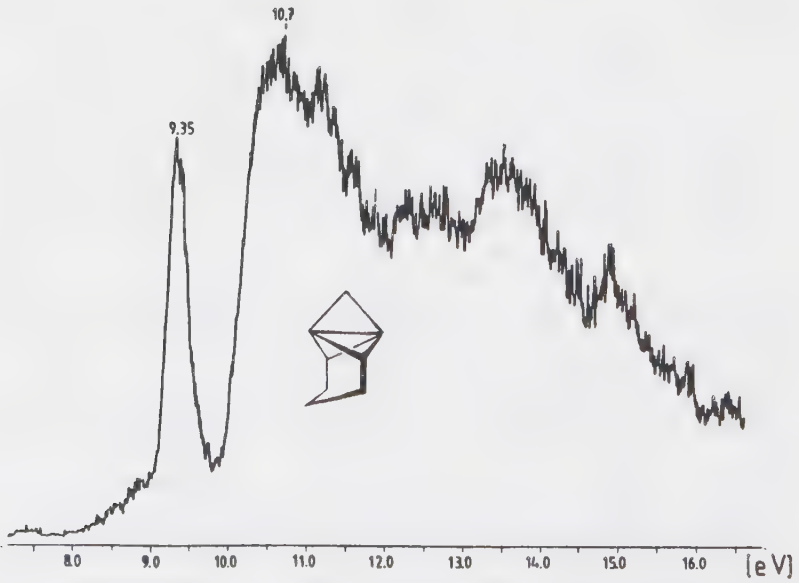
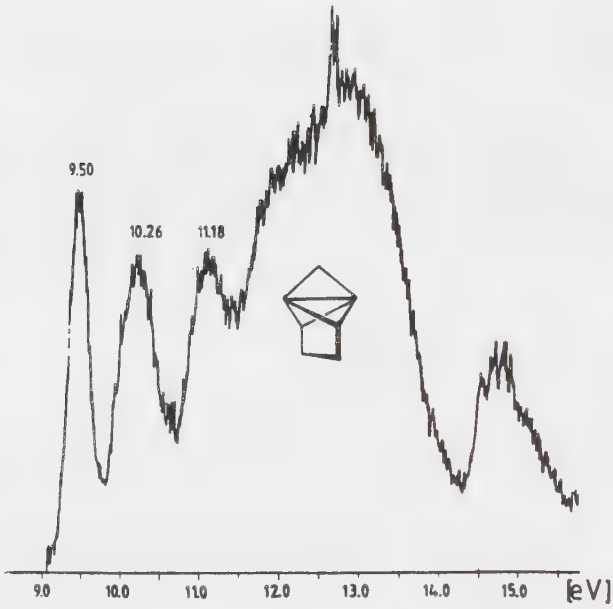


Abb. 5: Photoelektronenspektren von 20 (oben)
und 18 (unten)

HOMO beteiligt. Wahrscheinlich bewirkt dieser größere 2s-Anteil im HOMO das jeweils höhere erste IP von 18 bzw. 20.

Gleiter⁶⁶⁾ hat abgeschätzt, daß beim Übergang von 27a zu 17a der induktive Effekt der zusätzlichen Methylengruppe das HOMO um 0.2 eV destabilisiert. Überträgt man diesen Wert auf 18 und 20 und eliminiert so den Einfluß der Zwei- bzw. Dreikohlenstoffbrücke auf die gemessenen Ionisationsenergien der Propellane, so wird die Energiedifferenz zwischen den 1. IPs der beiden Verbindungen noch geringer. Aber nicht nur Substituenteneffekte beeinflussen die energetische Lage der HOMOs; anhand von MINDO/3-Rechnungen wurde eine starke Abhängigkeit der HOMO-Energien vom Interplanarwinkel φ der Bicyclobutane festgestellt. Eine Verkleinerung von φ führt zur Absenkung des HOMO, d.h. zu einer Erhöhung des vertikalen IPs; in der Tat wurde der Einfluß sowohl des Substitutionsgrades als auch des Interplanarwinkels auf die Ionisationsenergien von Bicyclobutanen experimentell bestätigt⁶⁶⁾. Deshalb ist auf den ersten Blick der geringe Unterschied zwischen dem ersten IP der beiden Propellane überraschend. Es läßt sich aber argumentieren, daß sich ein [1.1.1]Propellan aus insgesamt drei Bicyclo[1.1.0]butan-Untereinheiten aufbaut, die über die Zentralbindung miteinander verschweißt sind. In 20 ist einer der drei Interplanarwinkel durch die Verkürzung der Methylenbrücke von drei auf zwei Kohlenstoffatome im Vergleich zu 18 verkleinert, was zu einer Absenkung der HOMO-Energie führt. Gleichzeitig werden aber die Diederwinkel der beiden anderen Bicyclobutan-Einheiten aufgeweitet; daraus sollte eine Destabilisierung des HOMO resultieren. Summa summarum können sich diese gegenläufigen Effekte teilweise kompensieren und so die beobachtete Ähnlichkeit der Ionisationsenergien bedingen.

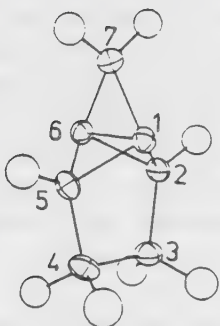
Inwieweit es statthaft ist, die Berechnungen und Beobachtungen, die an Bicyclobutanen gemacht wurden, auf [1.1.1]Propellane zu übertragen, d.h. [1.1.1]Propellane als Superposition dreier Bicyclobutane zu betrachten, müssen weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigen.

Auffallend an den PE-Spektren der Propellane 18 und 20 ist die außerordentliche schmale Halbhöhenbreite der ersten Bande; sie beträgt 0.29 bzw. 0.28 eV, wohingegen für gesättigte Kohlenwasserstoffe Werte > 0.7 eV normal sind⁶⁵⁾. Dies deckt sich mit Beobachtungen am Grundkörper 5, für den eine Halbhöhenbreite von 0.25 eV gefunden wurde⁶⁵⁾. Daraus kann geschlossen werden, daß der Verlust eines Elektrons mit einer sehr geringen Variation der Propellan-Molekülgeometrie verbunden ist. Davidson²³⁾ bestimmte mittels UHF-Rechnungen die Geometrie des Radikalkations von 5 und bestätigte, daß sich bei der Ionisation des [1.1.1]Propellans die Länge der Zentralbindung lediglich um 5 pm auf 155 pm verringert. Zwei Ursachen sind hierfür denkbar. Es handelt sich bei [1.1.1]Propellanen um starre Verbindungen, denen beim Übergang in das Radikalkation wenig Spielraum für eine Änderung der Bindungslängen und -winkel zur Verfügung steht. Darüberhinaus kann das Ausbleiben einer Umordnung des Molekülgerüsts bei der Ionisierung als Indiz dafür gewertet werden, daß das HOMO der [1.1.1]Propellane nichtbindend oder sogar schwach antibindend ist, wie es sowohl in der frühen Arbeit von Newton⁸⁾ als auch später von Allen¹⁰⁾ berechnet wurde.

4 Die Struktur von 20

An 20 wurde von Dunitz und Seiler eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sowohl wegen seines niedrigen Schmelzpunktes ($\approx -70^{\circ}\text{C}$) als auch, um die Atompositionen so genau festlegen zu können, wie es für die geplante Differenzelektronendichte-Bestimmung notwendig ist, wurden die Daten bei -192°C gesammelt. Abb. 6 gibt die Struktur von 20 zusammen mit den wichtigsten Bindungslängen wieder.

Bedingt durch die Zweikohlenstoffbrücke C-3 - C-4 wird einer der drei Diederwinkel (C-2 C-1 C-6 C-5), die in 5 alle 120° betragen, auf 111° verkleinert; im Gegenzug



C-1 - C-6:	158.9 pm
C-1 - C-7:	151.9 pm
C-1 - C-2:	153.2 pm
C-7 - C-1 - C-6:	58.5°
C-1 - C-7 - C-6:	63.0°
C-2 - C-1 - C-6:	58.7°
C-2 - C-1 - C-6 - C-5:	111.2°
C-2 - C-1 - C-6 - C-7:	124.4°

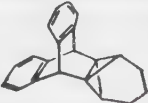
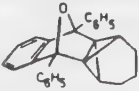
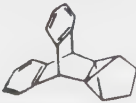
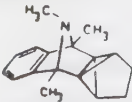
Abb. 6: Struktur von 20

werden die beiden anderen Winkel auf über 124° aufgeweitet. Ein derart großer Interplanarwinkel wurde bisher praktisch nur bei Bicyclobutanen beobachtet, die in der endo-Position sperrige Substituenten tragen⁷⁴⁾.

Die Länge *l* der Zentralbindung in 20 beträgt 159 pm. Sie ist damit von gleicher Größenordnung wie die von 5, die durch Rechnungen^{8,9)} ebenso wie durch IR-⁶¹⁾ und Mikrowellenspektroskopie⁶⁷⁾ übereinstimmend zu 160 pm ermittelt wurde. Sie ist nur geringfügig länger als die anderer [k.1.1]Propellane (Tab. 6), ist aber gegenüber der Zentralbindung der "normalen" Bicyclobutane, die nicht Teil eines Propellans sind, deutlich gedehnt. Die Seitenbindungen der Propellaneinheit in 20 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Länge nicht signifikant von denen anderer Bicyclobutane. Auffallend ist jedoch, daß die Bindung der Brückenkopf-atome zu C-7 um mehr als 1 pm kürzer sind als zu C-2 und C-5.

Des weiteren ist in Abb. 6 deutlich zu erkennen, daß die Brückenkopf-atome außerhalb des verzerrten Tetraeders, der von ihren vier Substituenten gebildet wird, zu liegen kommen. 20 zeigt mithin, wie nicht anders zu erwarten war, das Phänomen des "invertierten Tetraeders", dies allerdings in einem Ausmaß, wie es bisher nicht beobachtet wurde. Als Kenngröße für den Inversionsgrad des Tetraeders

Tab. 6: Strukturparameter einiger Bicyclobutane und Propellane; alle Daten in pm.

	Länge l der Zentralbindung	Inversionsparameter d	Literatur
	150		68
	145		69
	141		70
	155	32	71
	155	40	72
	154	31	73
	157	39	7
	160		61
	159	79	

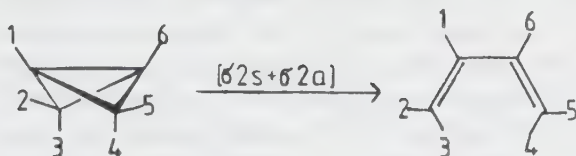
läßt sich der Abstand d des Brückenkopfes von der ihm nächsten Fläche, die von dreien seiner Substituenten definiert wird, heranziehen. In 20 beträgt dieser Abstand 79 pm. Ein Blick in die Tab. 6 zeigt, daß durch den dritten Cyclopropanring in 20 die Verzerrung des Koordinationstetraeders um den Brückenkopf, die sich unter anderem im Parameter d widerspiegelt, wesentlich ausgeprägter ist als bei anderen Propellanen.

5 Die Thermolyse von [1.1.1]Propellanen

5.1 Einführung

Die thermische Isomerisierung von Bicyclo[1.1.0]butanen ist eingehend untersucht worden. Aussagen über den stereochemischen Ablauf der Reaktion machen die Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie⁶⁵⁾. Nach ihnen ist die thermische Umlagerung von Bicyclobutanen ein ($\sigma 2s + \sigma 2a$)-Prozeß, der zu dem in Schema 3 gezeigten Butadien führt.

Schema 3:



Eine experimentelle Bestätigung dieser Vorhersagen gelang zum ersten Mal Closs und Pfeffer⁷⁶⁾. Auch die Thermolyse von 17a gehorchte diesen Regeln⁷⁷⁾. Daneben wurden aber auch nicht konzertierte Mechanismen für die thermische Isomerisierung von Bicyclobutanen, z.B. 27a, diskutiert⁷⁸⁾; hierbei wurden Diradikale als Zwischenstufe angenommen.

Von Interesse war nun, ob die Überbrückung der zentralen Bicyclobutanbindung durch einen weiteren Cyclo-

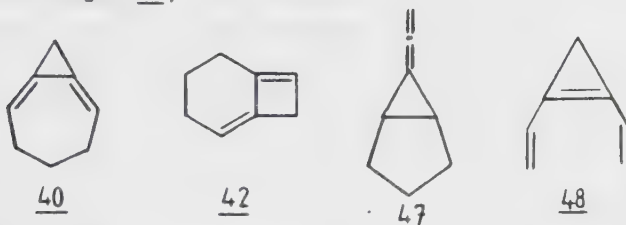
propanring, wie sie in den [1.1.1]Propellanen verwirklicht ist, zu einem Wechsel der Thermolyse-Mechanismen, die an Bicyclobutanen erarbeitet wurden, führen würde, oder ob es gelänge, die Thermolyseprodukte von [1.1.1]Propellanen im Rahmen der schon bekannten Mechanismen zu deuten.

5.2 Durchführung und Ergebnisse der Versuche⁷⁹⁾

Die ersten Untersuchungen zum thermischen Verhalten von 18 wurden in Lösung durchgeführt. Erhitzte man das Propellan in entgastem C_6D_6 und verfolgte die Reaktion anhand der 1H -NMR-Spektren, so zeigte sich, daß es bei $140^\circ C$ innerhalb von 30 Minuten in das Dien 42 umlagerte. Daneben fiel aus dem Reaktionsgemisch ein weißer, unlöslicher Festkörper aus; er wurde nicht weiter untersucht, dürfte aber polymerer Natur sein. Führt man dieselbe Reaktion in Pyridin als Lösungsmittel durch, so waren im 1H -NMR-Spektrum auch noch nach 3 Stunden bei $140^\circ C$ Reste des Eduktes zu erkennen. Es wurde keine Spur von 42 gefunden; stattdessen war das vermehrte Auftreten von unlöslichem (polymeren) Material zu beobachten. Dies und der Umstand, daß 42 als Umlagerungsprodukt der Reaktion von 18 mit $Rh(I)$ identifiziert worden war (siehe Kap.6.2), legten den Verdacht nahe, daß 42 über elektrophil katalysierte Prozesse entstanden war, die im basischen Lösungsmittel Pyridin zugunsten der Polymerisation zurückgedrängt wurden.

Reproduzierbar waren dagegen die Ergebnisse der Gasphasenthermolyse des [1.1.1]Propellans 18. Destillierte man es bei 10^{-1} Torr durch ein auf $370^\circ C$ erhitztes Quarzrohr, so wurde in der nachgeschalteten Kühlfalle ein Gemisch dreier Komponenten aufgefangen. Sie gaben sich in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als 18, das bicyclische Dien 40 und das Allen 47 zu erkennen; 47 wurde darüber hinaus über seine typische Absorptionsbande der kumulierten Doppelbindung bei 2020 cm^{-1} im IR-Spektrum identifiziert. Das Verhältnis 18:40:47 betrug 1:6:4; die erneute

Thermolyse des Gemisches bei derselben Temperatur steigerte den Anteil von 47 auf Kosten von 18 und 40. Wurde die Thermolyse des Propellans bei 420°C durchgeführt, so war es im Kondensat nicht mehr nachweisbar; als Hauptprodukt wurde das Allen, begleitet von kleinen Mengen 40, isoliert.



Diese Resultate sprechen dafür, daß 18 bei thermischer Belastung primär zu 40 umlagert, das in einem nachgeschalteten Schritt zu 47 isomerisiert. Allerdings ist die Möglichkeit, daß sich zumindest ein Teil des Allens direkt aus dem Propellan gebildet hat, nicht ganz auszuschließen. Selbst wenn die Thermolyse von 18 bei 320°C erfolgte, wurden im Destillat neben 90% des Eduktes und 9% des Diens 40 geringe Mengen von 47 (≈2%) nachgewiesen. Um weiterhin auszuschließen, daß 40 und 47 Thermolyseprodukte von 42 sind, das möglicherweise katalytisch aus dem Propellan als Primärprodukt gebildet worden sein könnte, wurde 42 auf sein thermisches Verhalten hin überprüft. Die dynamische Gasphasen-thermolyse bei 400°C lieferte neben unumgesetztem 42 lediglich ein komplexes Produktgemisch, das keinerlei Hinweise auf 40 oder 47 enthielt; damit ist die Möglichkeit, daß sich die beiden Verbindungen aus 42 gebildet haben, ausgeschlossen.

Das Propellan 20 zeigte deutlich größere thermische Stabilität als sein Homologes 18. Destillation durch ein 370°C heißes Rohr überstand es zum größten Teil unzersetzt, daneben wurde eine kleine Menge von 1,2-Divinylcyclopropen (48) gebildet. Wurde die Temperatur auf 430°C erhöht, so isolierte man ein 1:3-Gemisch von 20 und 48. Weitere Temperaturerhöhung auf 460°C führte zwar zur

vollständigen Isomerisierung des Propellans; unter diesen Bedingungen lagerte aber auch 48 zu einem Gemisch mehrerer Produkte um, auf deren Trennung und Identifizierung verzichtet wurde. 48 erwies sich als sehr luftempfindlich, neigte darüber hinaus zur Polymerisation und lagerte in CDCl_3 in einer wenig kontrollierbaren Reaktion zu einer Verbindung unbekannter Konstitution um. In unpolaren Lösungsmitteln wie C_6D_6 oder C_6D_{12} ließ es sich allerdings so gut handhaben, daß es eindeutig spektroskopisch identifiziert werden konnte.

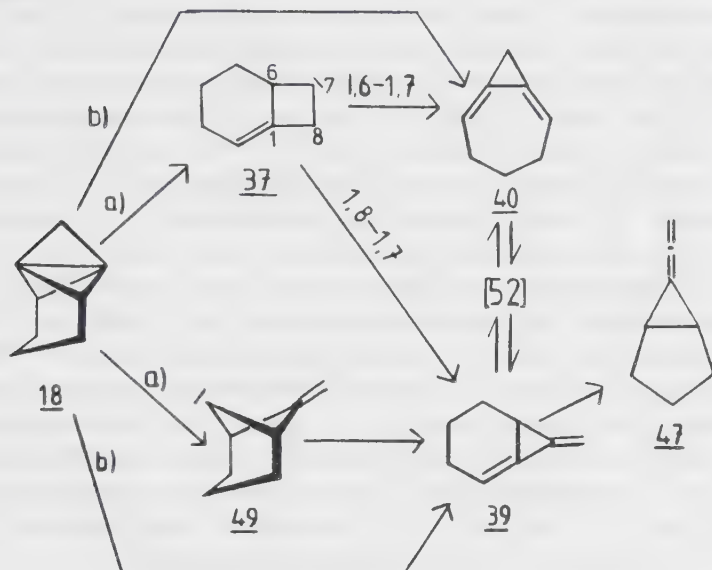
Über die Thermolyse des Grundkörpers 5 war schon früher von Wiberg¹²⁾ berichtet worden. Es lagerte bei 114°C mit einer Halbwertszeit von 5 Minuten in Methylen-cyclobuten (23) um. Im Vergleich zu den Bedingungen, unter denen 18 oder gar 20 isomerisierten, war die niedrige Temperatur auffallend, bei der die Umlagerung von 5 ablief. Auch die Isolierung von 23 als Reaktionsprodukt steht im Widerspruch zu den Beobachtungen an 18 und 20, wurden dort doch die entsprechenden Diene 41 oder 42 nicht gebildet. Es lag deshalb der Verdacht nahe, daß hier ein katalysierter Prozeß beschrieben worden war. In der Tat führte die Umsetzung einer etherischen Lösung von 5 mit Rh(I) neben einer weiteren, unbekannten Verbindung zu 23, das anhand seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums identifiziert wurde⁸⁰⁾. Demgegenüber lieferte die Gasphasenthermolyse von 5 bei 430°C Dimethylen-cyclopropan (35) als einziges Umlagerungsprodukt. Wiederholung des Experiments bei 400°C ergaben keinen Hinweis auf 23; neben unumgesetztem Propellan wurde lediglich 35 gefunden. Aufgrund dieser Ergebnisse kann es als gesichert gelten, daß es sich bei den hier beschriebenen Reaktionen tatsächlich um rein thermische Prozesse handelt.

5.3 Zum Mechanismus der thermischen Umlagerungen

Wie in Schema 4 am Beispiel der Thermolyse von 18 gezeigt werden soll, sind zwei grundsätzlich verschiedene

Reaktionsmechanismen a) und b) denkbar, die das Auftreten aller Isomerisierungsprodukte der Propellane erklären können.

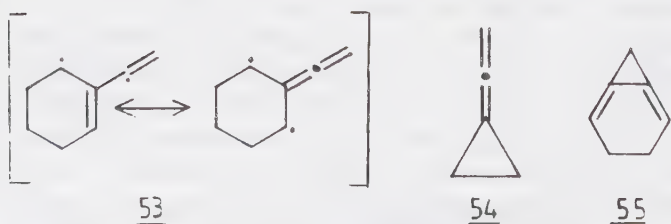
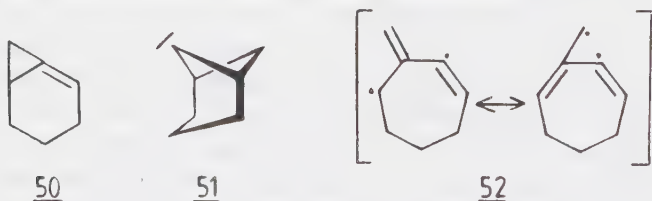
Schema 4:



a) 18 geht eine Retro-Carben-Spaltung ein; hierbei wird die Zentralbindung und die Seitenbindung einer Bicyclobutaneinheit unter Bildung eines Allylcarbens gespalten. 18 ist aber aus zwei unterschiedlichen Bicyclobutan-Einheiten aufgebaut und gibt damit Anlaß zur Entstehung zweier verschiedener Retro-Carben-Spaltungsprodukte. Bricht neben der Propellanbindung die C-1 - C-2-Bindung in 18, so bildet sich 37; hingegen führt die Spaltung der C-1 - C-8-Bindung zum Carben 49. Die Reaktion in umgekehrter Richtung, d.h. die Cyclisierung eines Allylcarbens zu einer Bicyclo[1.1.0]butaneinheit wurde schon in Kap.2.3 als ein Weg zu [1.1.1]Propellanen beschrieben. Wie schon früher erwähnt wurde, reagieren Cyclobutylidene normalerweise unter Ringkontraktion zu Methylen-

cyclopropanen⁴⁶⁾; sowohl 37 als auch 49 können auf diese Art und Weise in 39 übergehen. 37 kann darüber hinaus aufgrund seiner niedrigeren Symmetrie durch 1,2-Verschiebung der Bindung C-1 - C-6 (an Stelle der Bindung C-1 - C-8) direkt in 40 umlagern. 39 dürfte unter den Reaktionsbedingungen nur eine kurze Lebensdauer besitzen; Musso⁸¹⁾ berichtete, daß auch das $\Delta^{1,2}$ -Norcaren 50 nur als kurzlebiges Isomerisierungsprodukt des Carbens 51 auftritt. Eine Dimethylen-cyclopropan-Vinylidencyclopropan-Umlagerung⁸²⁾ überführt 39 in das stabilere 40; dabei wird das Diradikal 52 als Zwischenstufe durchlaufen.

- b) 18 kann direkt zu 39 umlagern, wobei im Gegensatz zu Mechanismus a) die Zentralbindung des Propellans im Reaktionsverlauf erhalten bleibt. Es handelt sich hierbei um eine Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung, die unter dem Gesichtspunkt der Erhaltung der Orbital-symmetrie erlaubt ist. Daneben könnte das Propellan unter Umlagerung der anderen Bicyclobutaneinheit auch direkt in das Dien 40 übergehen; diese Reaktion ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten.

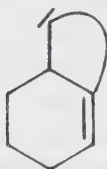


Unter drastischeren Reaktionsbedingungen steht 40 mit 39 im Gleichgewicht. Spaltung der C-6 - C-7-Bindung in 39

erzeugt das Diradikal 53, aus dem durch Knüpfung einer neuen Bindung zwischen C-2 und C-6 das Allen 47 entsteht. über eine derartige Dimethylen-cyclopropan-Vinyliden-cyclopropan-Umlagerung des Grundkörpers 35 bzw. 54 wurde berichtet⁸³⁾; allerdings liegt dort das Gleichgewicht im Gegensatz 40 und 47 ganz auf der Seite des Diens 35. Dies ist auch der Grund, warum als Thermolyseprodukt des [1.1.1]Propellans 5 ausschließlich 35 und kein Allen 54 gefunden wurde.

Auf entsprechendem Wege entsteht aus 20 Bicyclo-[4.1.0]hepta-1,5-dien (55); eine nachgeschaltete elektrocyclische Ringöffnung erzeugt 48.

Eine Untersuchung des thermischen Verhaltens von [4.1.1]- und [3.1.1]Propellanen kam zu dem Ergebnis, daß deren Thermolyse ausschließlich über Allylcarbene 56 als Zwischenstufen verläuft⁸⁵⁾; dies entspricht dem Mechanismus a) im Schema 4. Im Gegensatz zu 37 oder 49 gehen die Carbene 56 durch eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung in die stabilen Endprodukte 57 über.



56



57

Die Entscheidung, ob die Thermolyse der [1.1.1]Propellane über den Stufenmechanismus a) oder über eine konzertierte Ringöffnung b) verläuft, ist auf der Grundlage der bisherigen Ergebnisse nicht zu treffen.

6 Reaktionen mit Elektrophilen

6.1 Vorbemerkung

Die Reaktionen von Bicyclo[1.1.0]butanen, die ja als eine Substruktur von [1.1.1]Propellanen betrachtet werden können, mit elektrophilen Reagenzien wurden vor allem in den siebziger Jahren eingehend untersucht. Der Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren resultierte meist in komplexen, mühsam zu analysierenden Produktgemischen. Bei einer Übersicht über die Fülle der experimentellen Ergebnisse, wie sie 1976 von Bishop⁸⁴⁾ gegeben wurde, drängt sich der Eindruck auf, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen verwendetem Katalysator und Isomerisierungsprodukten nicht besteht: Darüber hinaus zeigten die Reaktionen große Abhängigkeit von anderen Parametern: Art der Liganden am Übergangsmetall, Konzentration des Katalysators und verwendetes Lösungsmittel beeinflussten den Reaktionsverlauf entscheidend, aber schwer rationalisierbar. Im Gegensatz dazu sind die Ergebnisse einer Untersuchung, die sich unter anderem mit der elektrophil katalysierten Umlagerung diverser [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane befaßte, erfreulich eindeutig⁸⁵⁾.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen wurden ausschließlich am [1.1.1]Propellan 18 durchgeführt, da es am einfachsten in größeren Mengen darstellbar ist. Außerdem ergaben Vorversuche am niedrigeren Homologen 20, daß dessen Reaktionen wesentlicher langsamer abliefen und komplexe Produktgemische erbrachten.

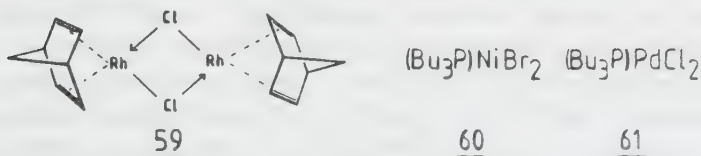
6.2 Elektrophil katalysierte Umlagerungen

Zur Durchführung der Reaktionen wurde 18 in Benzol gelöst und bei 0°C mit 1 - 2 Molprozent des Katalysators versetzt. Mit Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) erfolgte eine spontane, exotherme Reaktion, die sich (auch unter

Lichtausschluß) im Ausfallen eines grau-schwarzen, voluminösen Niederschlags äußerte. Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes erbrachte nur in geringen Mengen (5 - 9%) einen Kohlenwasserstoff, der sich im Massenspektrum als ein Isomeres von 18 zu erkennen gab; eine Aufklärung seiner Struktur gelang nicht

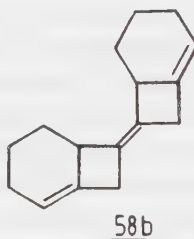
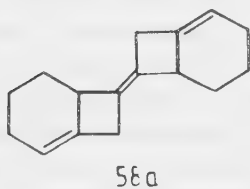
Wesentlich erfolgreicher verlief die Umsetzung mit dem Rh(I)-Komplex 59. Er wandelte das Propellan innerhalb von 6 Minuten in 42 um. Das bicyclische Dien, das in 80% Ausbeute als einziges Produkt isoliert wurde, erwies sich als sehr luftempfindlich, konnte aber im Tiefkühlschrank unter Stickstoff problemlos aufbewahrt werden.

42 entstand auch bei der Reaktion mit 5 Molprozent des Ni(II)-Komplexes 60 in 31% Ausbeute. Verwendete man nur 2 Molprozent des Katalysators, so sank die Ausbeute auf 22%; 42 war darüber hinaus unter diesen Bedingungen zu 5% mit dem gleichen Olefin verunreinigt, das auch schon bei der Reaktion mit AgBF_4 entstanden war. Es gelang zwar, dieses Isomere mit Hilfe des Gaschromatographen abzutrennen; jedoch waren die isolierten Mengen zu gering, um seine Konstitution aufzuklären.



Ein vergleichbares Ergebnis zeitigte die Umsetzung mit dem Pd(II)-Komplex 61, nämlich eine 19%ige Ausbeute an 42, das allerdings auch bei hoher Katalysatorkonzentration mit dem unbekannten Olefin kontaminiert anfiel. Das ^1H -NMR-Spektrum der flüchtigen Bestandteile gab darüberhinaus Hinweise auf das Auftreten eines dritten Reaktionsproduktes. Ein viertes Umlagerungsprodukt war im ^1H -NMR-Spektrum des Destillationsrückstandes zu erkennen. Es ließen sich jedoch nur wenige Milligramm der Verbindung destilla-

tiv isolieren, da sich der Rückstand bei höheren Temperaturen zersetzte. Das Massenspektrum zeigte, daß es sich um ein Dimeres des Propellans handelte. Das ^1H -NMR-Spektrum deutete auf die Struktur 58a oder 58b hin, die beide formale Dimerisationsprodukte des Carbens 37 sind. Für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums, anhand dessen die Strukturzuordnung sehr gut zu überprüfen gewesen wäre, war die Menge jedoch zu gering.



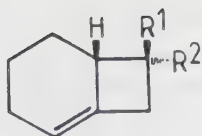
Umsetzungen mit anderen elektrophilen Katalysatoren wie Aluminiumtrichlorid und Bortrifluorid-Etherat im NMR-Rohr führten zur spontanen Polymerisation des Röhrcheninhalts.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktionen von 18 mit elektrophilen Katalysatoren nicht besonders erfolgreich abgelaufen sind. Hauptreaktion scheint die Polymerisation des Propellans und eventuell seiner Umlagerungsprodukte zu sein. Als einziges identifiziertes Isomerisierungsprodukt wurde 42 isoliert. Daneben entstanden zum Teil auch andere Propellanisomere in kleinen Mengen, deren Konstitutionsaufklärung mir nicht gelang.

6.3 Addition elektrophiler Reagenzien

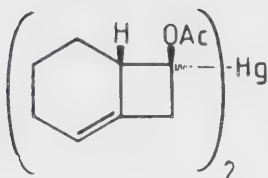
Instabile Zwischenstufen, wie sie bei elektrophil initiierten Umlagerungen auftreten, können durch gute Nucleophile abgefangen werden.

Fügte man zu einer Lösung von 18 in Methanol bei -78°C

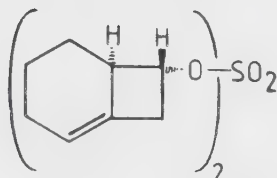


36

<u>36</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>
<u>R¹</u>	OMe	OAc	OAc	I	OH	OTs	Br
<u>R²</u>	H	H	HgOAc	H	H	H	Ac



62



63

eine Spur konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) hinzu und ließ den Ansatz auf Raumtemperatur kommen, so wurde der Methylether 36d als einziges Produkt mit 41% Ausbeute isoliert (zur Konstitution der Bicyclooctene siehe Kap.6.4). Reaktion des Propellans bei $0^\circ C$ mit Essigsäure (HOAc), die auch als Lösungsmittel diente, ergab den Ester 36e. Seine Struktur entspricht der des Acetats 24a, das Wiberg durch Addition von HOAc an den Grundkörper 5 erhalten hatte¹²⁾. Die Umsetzung von 18 mit Quecksilber(II)acetat führte nicht zur erwarteten Quecksilberverbindung 36f; stattdessen wurde das kristalline Dimer 62 gebildet. Die Addition von Iodwasserstoff gelang, indem man eine Lösung des Propellans in Acetonitril mit Natriumiodid sättigte und dann langsam wäßrige H_2SO_4 zutropfte; nach basischer Aufarbeitung wurde ein Gemisch des Iodids 36g und des Alkohols 36h isoliert. Sogar p-Toluolsulfonsäure (TsOH) addierte sich glatt an 18; das Rohprodukt 36i ließ sich weder kristallin isolieren noch konnte es destillativ gereinigt werden, da es sich bei etwa $100^\circ C$ Badtemperatur heftig zersetzte. Es fiel aber so sauber an, daß es anhand seiner 1H - und ^{13}C -NMR-Daten identifiziert werden konnte.

Dieselben präparativen Schwierigkeiten traten bei 63 auf, dem Reaktionsprodukt von 18 mit konzentrierter H_2SO_4 . Auch hier gelang die Identifizierung anhand der spektralen Daten des Rohproduktes. Die Reaktion mit Acetyl bromid überführte 18 mit 48% Ausbeute in 36j.

6.4 Zur Konstitution der Bicyclo[4.2.0]oct-1-ene

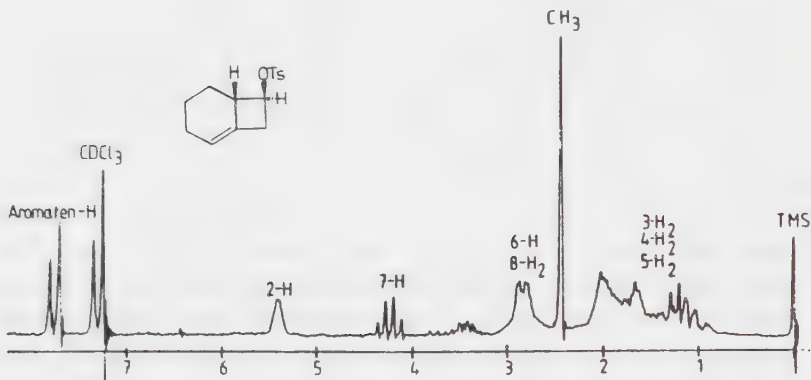
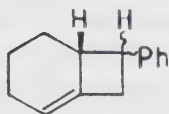


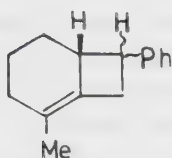
Abb. 7: 1H -NMR-Spektrum von 36i (Rohprodukt) in $CDCl_3$

Die ^{13}C -NMR-Spektren ließen keinen Zweifel daran, daß sich das Kohlenstoffgerüst von 18 im Zuge der elektrophilen Isomerisierungen in das Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-System umgewandelt hatte. Sehr viel schwieriger war zu entscheiden, welche Stereochemie am substituierten Zentrum C-7 vorliegt. Entscheidend zur Klärung dieser Frage trugen die 1H -NMR-Spektren von 36d - 36i bei. Als charakteristisch für diese Addukte erwies sich ein quartettähnliches Signal im Bereich von $\delta = 3.4 - 4.5$; als Beispiel ist in Abb. 7 das Spektrum von 36i dargestellt. Dieses Signal kann dem Proton in 7-Position zugeordnet werden; seine Verschiebung zu tiefem Feld ist durch den elektronenziehenden Substituenten R^1 bedingt.

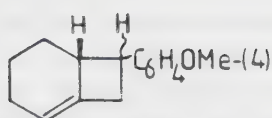
Christl⁸⁶⁾ hat vor kurzem die Hochfeld- 1H -NMR-Spektren der Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-Derivate 64 - 66 analysiert.



64



65



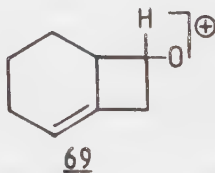
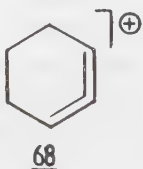
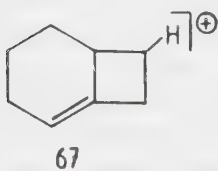
66

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung war die Beobachtung, daß in den endo-Isomeren aller drei Verbindungen die vicinalen Kopplungskonstanten von 7-H(exo) zu 6-H und 8-H(exo) gleich groß sind (9.1 Hz), wohingegen $J(7\text{-H}(\text{exo}) - 8\text{-H}(\text{endo}))$ einen deutlich kleineren Wert annimmt, nämlich 2.5 Hz. Mithin spaltet in diesen Isomeren das Signal von 7-H(exo) in ein Triplet von Dubletts auf. Im Gegensatz dazu sind in den exo-Isomeren von 64 - 66 alle drei Kopplungskonstanten zu 7-H(endo) gleich groß; ihr Wert beträgt 8.2 Hz. Das Signal dieses Protons erscheint somit als Quartett. Das Auftreten eines derartigen Multipletts in den Verbindungen 36d - 36i, 62 und 63 gab den Hinweis, daß es sich hierbei jeweils um das exo-Isomere handelt; mechanistische Überlegungen zur Bildung der Addukte (Kap.6.5) unterstützten diese Annahme.

Im Verlauf der Umlagerung und der Addition des Nucleophils an 18 werden in 36d - 36i chirale Zentren an C 6 und C-7 ausgebildet; diese Verbindungen fallen als Racemate an. Für die dimeren Verbindungen 62 und 63 hat man darüber hinaus mit dem Auftreten einer dritten stereoisomeren Spezies, nämlich der meso-Verbindung, zu rechnen. Man erwartete deshalb einen doppelten Signalsatz im ^{13}C -NMR-Spektrum der beiden Ester. Dieser wurde nicht beobachtet; lediglich im Spektrum von 63 offenbarte sich die Existenz zweier Diastereomere in einer Aufspaltung des Signals von C-6 um 0.6 ppm bei einer Meßfrequenz von 20.2 MHz. Es ist zu erwarten, daß die Aufspaltung weiterer Signale von 62 und 63 erst bei höheren Magnetfeldstärken zu beobachten ist.

Neben den ^{13}C -NMR-Spektren belegen auch die

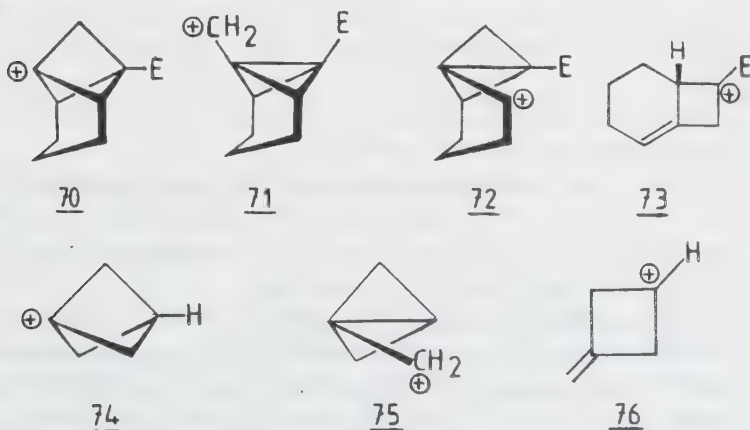
Massenspektren die Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-Struktur für die Addukte der elektrophil katalysierten Additionen an das [1.1.1]Propellan. Tragen sie in 7-Position ein Wasserstoffatom, so ist für sie eine Fragmentierung typisch, bei der das Ion 67 ($m/e = 107$) in einer Retro-Cycloaddition unter Bildung des Ions 68 ($m/e = 79$) Ethylen abspaltet. Diese Reaktion ist mit Ausnahme von 36d durch ein Übergangssignal belegt. Darüber hinaus steht Bicyclo-octenen, die in 7-Position Wasserstoff und Sauerstoff als Substituenten tragen, ein weiterer Fragmentierungsweg offen: 69 spaltet das Enolat des Acetaldehyds ab und geht in 68 über. Dieser Prozeß spielt sich oft im feldfreien Raum des Spektrometers ab und gibt damit ebenfalls zur Registrierung von Übergangssignalen Anlaß.

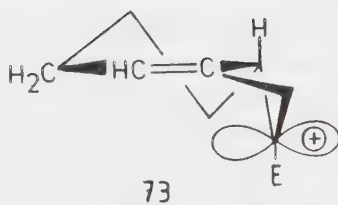


6.5 Zum Mechanismus der elektrophil katalysierten Umlagerung

Sowohl Newton⁸⁾ als auch Allen¹⁰⁾ haben berechnet, daß sich beim [1.1.1]Propellan auf der Rückseite der zentralen Bindung Zonen erhöhter Elektronendichte aufbauen. Es ist deshalb zu erwarten, daß der Angriff eines Elektrophils über diese "Ladungswolke" an einem der Brückenköpfe stattfindet. Hierbei können, wie an 18 dargestellt werden soll, drei verschiedene Bindungen gelöst werden. Entweder wird die zentrale Propellanbindung unter Entstehung des Brückenkopfkatons 70 gespalten. Oder aber es bricht eine Seitenbindung, wobei hier zwei unterschiedliche zur Auswahl stehen: Spaltung von C-1—C-8 führt zum Kation 71, wohingegen die Spaltung von C-1—C-2 72 erzeugt. Die

Bildung von 70 erscheint weniger wahrscheinlich, da das Carbeniumion am Brückenkopf stark pyramidalisiert und somit energetisch ungünstig wäre⁸⁷⁾. In 71 befindet sich die positive Ladung an einem primären Zentrum; daher ist zu erwarten daß das sekundäre Carbokation 72 stabiler ist und bevorzugt gebildet wird. Es baut in einer Cyclopropyl-carbinyl-Homoallyl-Umlagerung die Bicyclobutan-Spannungsenergie ab und geht in das Kation 73 über. Von den zu 70 bzw. 72 analogen, unsubstituierten Kationen 74 bzw. 75 ist bekannt, daß sie in das 3-Methylencyclobutyl-Kation 76, dem Pendant von 73, umlagern⁸⁸⁾. Befindet sich im Reaktionsmedium kein Nucleophil, so gibt 73 das Elektrophil E^+ ab. Das entstandene Carben stabilisiert sich durch 1,2-Wasserstoff-Verschiebung, wobei unter Bildung von 42 ausschließlich der Wasserstoff aus der 6-Position wandert. Wahrscheinlicher ist aber, daß im Ion 73 der Wasserstoff aus der Brückenkopfposition zum benachbarten kationischen Zentrum überwechselt; anschließende Abspaltung des Elektrophils führt ebenfalls zum Dien 42. 73 selbst ist natürlich auch ein elektrophiles Teilchen und kann als solches an ein weiteres Molekül 18 addieren; Eliminierung des ursprünglichen Elektrophils E^+ ergibt dann 58a bzw. das Isomere 58b.





In Anwesenheit von Nucleophilen wird 73 durch diese abgefangen. Prinzipiell wären hier zwei Isomere denkbar, je nachdem, ob 73 von der endo- oder exo-Seite aus angegriffen wird. Betrachtungen am Molekülmodell zeigen, daß aufgrund der Gruppenhäufung auf der endo-Seite des Vierrings ein nucleophiler Angriff auf die frei zugängliche exo-Seite wesentlich wahrscheinlicher ist. In Übereinstimmung damit wurden nur die exo-Produkte gefunden. Majerski⁴⁵⁾ berichtete von einer vergleichbaren, sterisch bedingten Regioselektivität bei der Addition elektrophiler Reagenzien an das [3.1.1]Propellan 32.

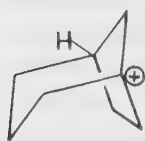
Das [3.2.1]Propellan 3a reagiert spontan mit Eisessig, wobei ausschließlich das Brückenkopfacetat 10b gebildet wird¹⁴⁾. Offensichtlich toleriert 77 die Spannungsenergie des pyramidalisierten Brückenkopfkations und reagiert schneller mit dem Nucleophil als es umlagert. Demgegenüber führt die analoge Umsetzung des [3.1.1]Propellans 14 mit Eisessig zu einem Gemisch der drei Acetate 78, 79 und 80¹⁶⁾.

Es sind mehrere Reaktionswege denkbar, die zu diesen drei Verbindungen führen können.

- a) Bildung des Brückenkopfkations 81 und, in Konkurrenz zur Reaktion mit dem Acetation, teilweise Umlagerung desselben in 82 und 83, die ihrerseits mit dem Nucleophil zu 79 und 80 abreagieren.
- b) Angriff des Protons auf den Brückenkopf und simultane Ausbildung der beiden Kationen 81 und 82, aus denen durch Umlagerung auch 83, der Vorläufer von 80 hervorgeht.
- c) Angriff des Protons auf den Brückenkopf und Entstehung des überbrückten Kations 84, das mit dem Acetation zu

den drei isomeren Estern reagiert.

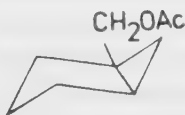
Die Entscheidung darüber, welcher mechanistische Weg beschritten wird, ist auf der Grundlage der bisherigen experimentellen Ergebnisse schwerlich zu treffen. Besonders auf die Frage, ob Bicyclo[1.1.1]pentyl-Brückenkopf-kationen 74 bzw. 70 bei der Umlagerung von [1.1.1]-Propellanen eine Rolle als Zwischenstufe spielen, lassen die Produkte der Acetolyse von 5 und 18, ebenso wie die Produkte der zahlreichen anderen elektrophilen Additionen an 18 keine eindeutige Antwort zu.



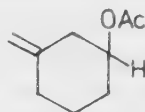
77



78



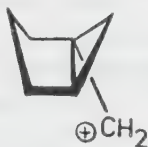
79



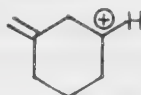
80



81



82



83



84

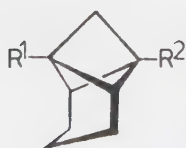
7 Reaktionen zwischen 18 und Nucleophilen

7.1 Vorbemerkung

Die Addition nucleophiler Reagenzien an die Zentralbindung von Bicyclo[1.1.0]butanen führt zu Cyclobutanen; diese Reaktion ist für acceptorsubstituierte Bicyclobutane sehr gut dokumentiert⁸⁹⁾. über entsprechende Reaktionen unsubstituierter oder gar Donor-substituierter Vertreter ist nichts bekannt. Die verminderte Reaktivität

gegenüber Nucleophilen kann auf die erhöhte Elektronendichte hinter den Brückenköpfen, die sich auch in LCAO-Rechnungen von Newton⁶³⁾ am Grundkörper 19a manifestiert, zurückgeführt werden. Acceptor-Substitution am Brückenkopf verringert die Überschuß-Elektronendichte am gegenüberliegenden Brückenkopf und erleichtert damit die Annäherung eines nucleophilen Teilchens von dieser Seite; auch stabilisiert der Elektronen-ziehende Substituent die negative Ladung des als Zwischenstufe auftretenden Cyclobutyl-Carbanions.

Ähnliche Überlegungen lassen vermuten daß sich auch [1.1.1]Propellane wenig reaktiv gegenüber Nucleophilen zeigen: gerade für diese Verbindungsklasse wurde ja eine erhöhte Elektronendichte auf der Rückseite der Brückenköpfe vorhergesagt^{8,9,10)}. Darüber hinaus überprüfte Hoffmann²¹⁾ mit dem Extended-Hückel-Formalismus, der allerdings für Rechnungen an gespannten Systemen weniger geeignet ist, die Reaktivität des Grundkörpers 5 und fand, daß das Propellan leicht von Radikalen und Elektrophilen angegriffen wird, während die Reaktion mit Nucleophilen über eine sehr hohe Aktivierungsenergie-Barriere verläuft. Die Praxis hat die Theorie weit überholt!



38

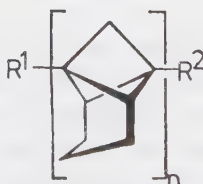
<u>38</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R ¹	t-Bu	t-Bu	Bu	Bu	H
R ²	H	Li	H	Li	H



85a



86a



87

<u>87</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R ¹	Bu	Bu	OMe
R ²	H	H	H

Es wurde über Reaktionen von Kleinringpropellannen berichtet, die, zumindest formal, als nucleophile Addition an die Propellan-Bindung beschrieben werden können. Als Nucleophile wurden hierbei ausschließlich metallorganische Basen eingesetzt: Verwendete man für die Synthese von 18 aus 17b für den Halogen-Metall-Austausch t-BuLi im Überschuß, so wurde nach wässriger Aufarbeitung 38b isoliert¹⁹⁾. Es wurde angenommen, daß es durch nucleophile Addition von t-BuLi an 18 gebildet wird; Protonierung der Carbanionen-Zwischenstufe 38c ergibt 38b¹⁹⁾. Auch bei der Umsetzung von 85a mit t-BuLi wurde die Entstehung von 85b beobachtet¹¹⁾; sie läßt sich ebenfalls durch Reaktion der metallorganischen Base mit dem intermediär gebildeten [2.1.1]Propellan 7 erklären. In jüngster Zeit gelang auch die Anlagerung von Grignard-Reagenzien an die zentrale Bindung von 18⁹⁰⁾.

7.2 Versuchsergebnisse und Diskussion

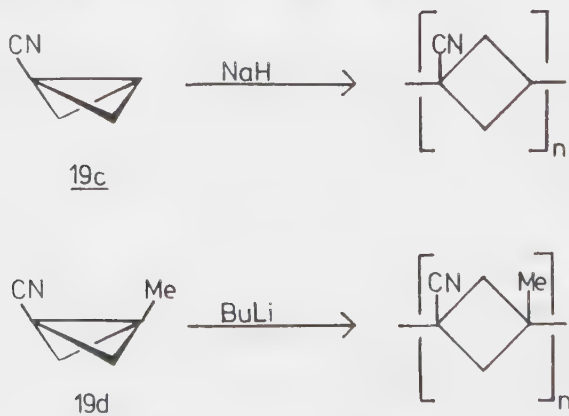
Tropfte man zu einer Lösung von 18 die äquivalente Menge BuLi im gleichen Lösungsmittel, so begann nach einer kurzen Inkubationszeit ein weißer Niederschlag auszufallen. Wäßrige Aufarbeitung des Ansatzes erbrachte neben dem Edukt 18 (2%) den Tricyclus 38d in 16% Ausbeute; er wurde anhand seiner NMR-Spektren und des hochaufgelösten Massenspektrums identifiziert. Hauptprodukt aber war der weiße Festkörper, der in keinem gebräuchlichen Solvens mehr in Lösung zu bringen war. Die Umsetzung erwies sich als ausgesprochen konzentrationsabhängig. Wurde sie bei größerer Verdünnung durchgeführt (0.2 molar), so stieg auf Kosten des Festkörpers die Ausbeute an 18c auf 23%. Auch hier wurde das Propellan teilweise re-isoliert (5%). Tropfte man dagegen bei 0°C BuLi in Hexan zu unverdünntem 18, so entstand in einer stark exothermen Reaktion neben 3% 38d wiederum der unlösliche Niederschlag. Die Massenbilanz zeigte, daß sein Gewichtsanteil 86% des eingesetzten Propellans ausmachte, das bei dieser

Art der Reaktionsführung vollständig verbraucht wurde.

Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren: BuLi addiert sich als Nucleophil an die zentrale Propellanbindung von 18. Das so entstandene Brückenkopf-anion 38e ergibt bei der Hydrolyse 38d. Das Anion kann aber auch mit noch unverbrauchtem Propellan zum Dimeren 86a weiterreagieren. Mehrfache Wiederholung dieses Additionsschrittes führt zu polymerem 87a, das aus der Reaktionslösung ausfällt; nach der Hydrolyse wird 87b als weißer Festkörper isoliert. Hauptreaktion ist somit, vor allem in konzentrierter Lösung, die anionisch initiierte Polymerisation des [1.1.1]Propellans zu einem Polypropellan. Diese Deutung wurde inzwischen durch eingehende Untersuchungen von Schlüter⁹¹⁾ zur anionischen Polymerisation von 18 bestätigt.

In der Bicyclo[1.1.0]butan-Chemie findet sie ihre Entsprechung in der Polymerisation der Acceptor-substituierten Bicyclobutane 19c und 19d, die durch nucleophile Spezies wie BuLi oder Natriumhydrid induziert wird⁹²⁾. Hierbei bilden sich polymere Ketten 1,3-verknüpfter Cyclobutane (Schema 5).

Schema 5:



Das IR-Spektrum des Festkörpers ist, wie zu erwarten, im fingerprint-Bereich zwischen 1000 und 1500 cm^{-1} dem des

monomeren Tricyclus 38f (siehe unten) sehr ähnlich. Die Verbrennungsanalyse lieferte schwankende Werte mit einem bis zu 8% von der Theorie abweichenden Kohlenstoffgehalt. Eine Klärung dieses Sachverhaltes wurde nicht versucht; es gilt jedoch inzwischen als gesichert, daß polymere Strukturen wie 87b unter Bildung von Hydroperoxiden Sauerstoff aufzunehmen vermögen⁴³⁾.

Ein eindeutiger Nachweis des Anions 38e als Zwischenstufe mißlang. Hydrolysierte man den Ansatz der Reaktion zwischen 18 und BuLi mit D₂O und bestimmte das Ausmaß des Deuterium-Einbaus in die 7-Position von 38d durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums, so wurden wenig reproduzierbare Deuterierungsgrade von 10 - 35% gefunden. Eine gesicherte Erklärung für diesen experimentellen Befund gibt es nicht; es ist jedoch in Erwägung zu ziehen, daß ein tertiäres Anion wie 38e wohl basisch genug ist, um den bei den Deuterierungs-Versuchen als Lösungsmittel verwendeten Diethylether teilweise zu deprotonieren und sich so der Deuterolyse zu entziehen.

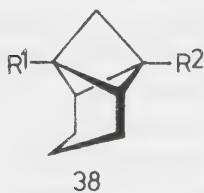
Die Verwendung von Ether anstelle von Hexan bei dieser Reaktion führte zur Bildung eines weiteren Produktes, das von 38e destillativ nicht getrennt werden konnte. Es handelte sich um 38g, das durch Vergleich mit authentischem Material (siehe Kap.8.2) identifiziert wurde. Seine Entstehungsweise blieb im Dunkeln.

Setzte man 18 unter gleichen Bedingungen mit halogenidhaltigem MeLi in Et₂O um, so wurde das Propellan zu 91% zurückisoliert. Der Einsatz von salzfreiem MeLi führte ebenfalls zu keiner Reaktion.

Der präparativ unbefriedigende Verlauf ebenso wie die schlecht reproduzierbaren Ergebnisse der Reaktionen von 18 mit metallorganischen Basen führten dazu, daß auf eingehende Untersuchungen zu diesem Komplex im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

Gegenüber Natriummethylat als Nucleophil erwies sich 18 bei Raumtemperatur als inert; erst mehrstündige Reaktionsdauer in Methanol unter Rückfluß führte zur Bildung eines unlöslichen Niederschlags, der sich durch

Verbrennungsanalyse und IR-Spektrum als ein Polymerisationsprodukt des Propellans, eventuell 87c, zu erkennen gab. Daneben wurde ein 1:1-Gemisch von 18 und 36d isoliert. Die Bildungsweise von 36d, das durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material identifiziert wurde (siehe Kap.6.3), blieb unklar. Eine Denkmöglichkeit ist, daß 18 unter den Reaktionsbedingungen durch elektrophile Verunreinigungen, beispielsweise aus dem verwendeten Natrium, zum Dien 42 isomerisiert wurde, das sich mit Methanol zu 36d umsetzte.



	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>
<u>R¹</u>	EtOCHMe	OH	M
<u>R²</u>	H	H	H

Rührte man 18 in etherischer Lösung mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid, so wurde nach wäßriger Aufarbeitung das Reduktionsprodukt 38f in 38% Ausbeute isoliert. Seine Konstitution ist durch die spektroskopischen und analytischen Daten gesichert. Die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante des Brückenkopfes beträgt 161 Hz; sie ist damit von gleicher Größenordnung wie die des Grundkörpers 6a, für die ein Wert von 168 Hz ermittelt wurde⁵⁷). Ebenso sind die $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Werte für C-8 (143 Hz) und C-2 bzw. C-6 (147 Hz) mit den 145 Hz des Grundkörpers vergleichbar.

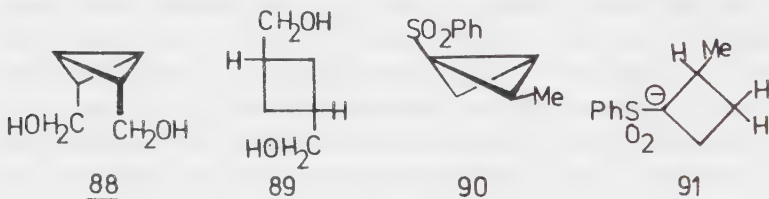
Arbeitete man den Ansatz mit D_2O auf, so wurde in die Brückenkopfposition von 38f Deuterium eingebaut; der spektroskopisch ermittelte Deuterierungsgrad betrug maximal 52%. Die Deuterierung der Brückenkopfposition von 38f bezeugt, daß bei dessen Bildung eine metallorganische Spezies 38i als Zwischenstufe beteiligt sein muß. Sie ist das Additionsprodukt eines Hydridions an die Zentralbindung von 18, wobei die Natur des Gegenkations M^+ unklar bleibt. Die Tatsache, daß der Deuterierungsgrad

bestenfalls 52% beträgt, bedarf der Erklärung, würde man doch beim Ablauf der Reaktion im Sinne einer nucleophilen Addition des Hydrids eine vollständige Deuterierung erwarten. Es ist aber auch hier möglich, daß das tertiäre Anion 38i das Lösungsmittel Et_2O deprotoniert und durch diesen Prozeß der Deuterolyse entkommt. Hierfür spricht, daß bei längeren Reaktionszeiten (12 anstelle von 3 Stunden) der Deuteriumeinbau in 38f auf 30% sank. Ebenso gut ist es aber auch möglich, daß die unvollständige Deuterierung ein Indiz dafür ist, daß bei der Reaktion zwischen 18 und Lithiumaluminiumhydrid neben der nucleophilen Addition noch ein anderer Mechanismus, der nicht über anionische Zwischenstufen verläuft, an der Bildung von 38f beteiligt ist.

Neben 38f wurde mit stark schwankender Ausbeute, die aber niemals mehr als 5% betrug, eine schwerflüchtige Verbindung isoliert, deren Struktur lange Zeit rätselhaft blieb. Sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren zeigten deutlich, daß die unbekannte Verbindung ein an einem Brückenkopf substituiertes Bicyclopentanderivat 38 sein muß. Jedoch ließ erst das hochaufgelöste Massenspektrum erkennen, daß es sich um den tertiären Alkohol 38h handelte. Seine Bildung ist als weiteres Indiz für eine metallorganische Zwischenstufe 38i zu werten, aus der der Alkohol durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff, der im zur Hydrolyse verwendeten Wasser gelöst war, entstanden ist. Benutzte man nämlich sorgfältig entgastetes Wasser, so konnte kein tertiärer Alkohol mehr isoliert werden.

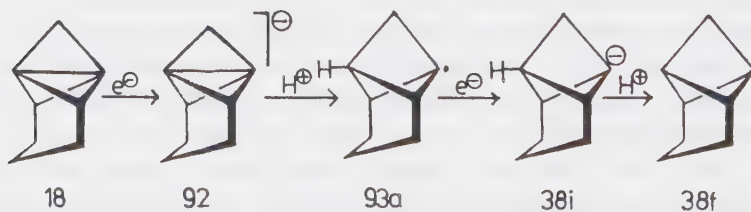
18 ist meines Wissens der erste reine Kohlenwasserstoff, der imstande ist, mit Lithiumaluminiumhydrid unter Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu reagieren. Dagegen gibt es für die Hydrierung der Zentralbindung heterosubstituierter Bicyclobutane zwei Beispiele aus jüngerer Zeit. Das Diol 88 wurde durch Umsetzung mit LiAlH_4 und wäßriger Aufarbeitung in das Cyclobutan 89 überführt⁹³⁾. Die Reduktion wird hier vermutlich lediglich aufgrund der sterisch sehr günstigen Chelatisierung der Hydrid-übertragenden Aluminium-Spezies

durch die Sauerstoff-Substituenten des Bicyclobutans möglich. Die Reaktivität des Bicyclobutans 90, das am Brückenkopf Acceptor-substituiert ist, beruht auf der Stabilisierung der anionischen Zwischenstufe 91⁷⁴⁾.



38f wurde auch durch Umsetzung von 18 mit Lithium in Ethylamin in 63% Ausbeute erhalten. Seine vermutliche Bildungsweise ist in Schema 6 gezeigt; ein entsprechender Mechanismus wurde für die Reduktion von Bicyclo[1.1.0]butanen vorgeschlagen⁹⁵⁾. Danach wird in einem SET-Schritt ein Elektron in das LUMO von 18 übertragen; nachfolgend wird das Radikalanion 92 vom aciden Lösungsmittel Ethylamin unter Bildung des Brückenkopf-Radikals 93 protoniert. Ein erneuter SET-Prozeß erzeugt das Anion 38i ($\text{M} = \text{Li}$), das nochmals vom Amin ein Proton abstrahiert und in 38f übergeht.

Schema 6:



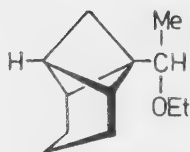
Trotz der Ladungsverteilung in [1.1.1]Propellananen, die die Annäherung negativ geladener oder polarisierter Teilchen an einen der Brückenköpfe erschweren sollte, hat sich 18 also als eine Verbindung erwiesen, die Nucleophile zum Teil bereitwillig an die Zentralbindung addiert. Ein Grund für die gesteigerte Reaktivität des Propellans im Vergleich zu den Bicyclobutanen, die mindestens einen

Acceptor-Substituenten tragen müssen, um nucleophil angreifbar zu sein⁸⁹⁾, mag die unterschiedliche Lage der Grenzorbitale sein. Für 19a wurde die Energie des LUMO zu 0.2492 a.u. berechnet⁶³⁾. Das LUMO von 5 liegt, bedingt durch den höheren s - Anteil, energetisch tiefer bei 0.17602 a.u.¹⁰⁾. Verglichen mit 19a sollte deshalb nach den Ergebnissen der Störungstheorie⁹⁶⁾ der Energiegewinn, der aus der Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Propellans und dem HOMO des angreifenden Nucleophils resultiert, größer sein, da er umgekehrt proportional zur Energielücke zwischen den Grenzorbitalen der beiden Reaktanten ist. Ist diese stabilisierende Wechselwirkung groß genug, so wird dadurch die Aktivierungsenergie so weit gesenkt, daß die Reaktion zwischen [1.1.1]Propellan und Nucleophil trotz der elektrostatisch bedingten Abstoßung der Reaktionspartner möglich wird.

8 Addition freier Radikale

8.1 Einführung

In seiner Studie über die Reaktivität von Kleinring-Propellanen kam Hoffmann²¹⁾ zu dem Ergebnis, daß die Zentralbindung von 5 gegenüber Radikalen sehr reaktionsfreudig sei sollte. Experimentelle Bestätigung fanden die Rechnungen in jüngster Zeit durch Wiberg⁹⁷⁾, der zeigte, daß 5 mit vielen Verbindungen eine Radikalkettenreaktion eingeht, die unter Spaltung der Propellanbindung zu Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten 6 führt. Auch weniger gespannte Propellane wie das [3.2.1]Propellan 3a¹⁴⁾ oder diverse [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane⁸⁵⁾ reagieren bereitwillig mit Radikalen.

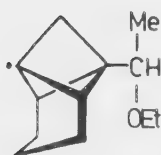


38g



86

<u>B6</u>	<u>b</u>	<u>Σ</u>
R ¹	EtOCHMe	CCl ₃
R ²	H	Cl



93b



94

8.2 Experimentelle Ergebnisse

Nicht unerwartet zeigte auch 18 große Bereitschaft, Reaktionen mit zahlreichen Verbindungen einzugehen, die zur Bildung freier Radikale befähigt sind⁷⁸⁾.

18 wurde zwar in Et₂O dargestellt; auch zahlreiche seiner Umsetzungen wurden in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Unter Bedingungen jedoch, die die Entstehung freier Radikale begünstigen, reagierte es auch mit Diethylether. Bestrahlte man eine etherische Lösung von 18 unter Stickstoffatmosphäre mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, so entstanden neben einem polymeren Festkörper die drei Verbindungen 38g (13%), 86b (12%) und 94 (5%), die destillativ voneinander getrennt wurden. Ihre Konstitution ist sowohl durch Kernresonanz- als auch hochaufgelöste Massenspektren belegt. Die kettenträgende Spezies dieser Reaktion ist vermutlich das Radikal 95. Primärprodukt ist das Bicyclopentyl-Radikal 93b, das vom Lösungsmittel Wasserstoff abstrahieren kann und in das 1:1-Addukt 38g übergeht; oder aber es addiert sich an ein weiteres Propellantmolekül und gibt damit zur Bildung von 86b und 94 Anlaß.

Analoge Produkte, entstanden durch die Addition von 95 an die Propellanbindung, wurden auch beim Versuch der Darstellung des [2.1.1]Propellans 96 isoliert⁵⁴⁾. Im Gegensatz zu 96 geht 18 diese Reaktion aber erst unter forcierten Bedingungen ein. Damit zeigt sich einmal mehr die größere Instabilität von [2.1.1]Propellanen, die dadurch bedingt ist, daß die durch die homolytische Spaltung seiner Zentralbindung freiwerdende Spannungsenergie doppelt so groß ist wie beim [1.1.1]Propellan¹²⁾.

EtOCHMe

95

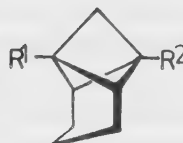


96



97

<u>97</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R^1	SPh	SnBu ₃
R^2	H	H



98

<u>38</u>	<u>i</u>	<u>k</u>
R^1	SPh	SnBu ₃
R^2	H	H

Die Addition von Thiophenol an 18 ergab den Thioether 38m¹⁹⁾; unter denselben Bedingungen bildete sich mit 20 in 77% Ausbeute das Öffnungsprodukt 97a.

Szeimies et al.⁹⁹⁾ haben beobachtet, daß die Additions- geschwindigkeit des Phenylthiylradikals an Derivate von 17a umso langsamer ist, je höher das 1. Ionisationspo- tential des Substrats liegt. Zwischen dem Logarithmus der relativen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante und dem 1. IP besteht eine lineare Abhängigkeit. Auch die im Vergleich zu 17a deutlich langsamere Reaktion des Homologen 27a fügte sich in dieses Schema ein, wobei hier sterische Effekte zur weiteren Absenkung der Additions- geschwindigkeit beitrugen. Es war deshalb von Interesse zu

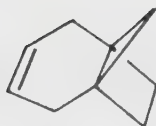
überprüfen, ob auch im [1.1.1]Propellan-System eine vergleichbare Abhängigkeit existiert. In der Tat ergab sich für die Konkurrenzkonstante K (20/18) der Thiophenol-Addition an die [1.1.1]Propellane 18 und 20 der Wert 0.9. Es fällt auf, daß sie sehr viel näher an 1 liegt als die der entsprechenden Bicyclobutane 17a und 27a ($K(27a/17a) = 0.065$); unerwartet kommt diese Beobachtung allerdings nicht, ist doch die Differenz zwischen den ersten IPs, die bei den Bicyclobutanen noch 0.71 eV beträgt, auf 0.15 eV in den Propellanen zurückgegangen. Quantitative Untersuchungen an anderen Propellanen sind noch nötig, um zu zeigen, ob sich diese ersten Ergebnisse in ein allgemeingültiges Schema der Reaktivität von [1.1.1]Propellanen gegenüber elektrophilen Radikalen einfügen lassen.

Ungewöhnlich leicht erfolgte die Addition von Tri-*n*-butylzinnhydrid (Bu_3SnH) an die Zentralbindung: Rührte man 18 bei Raumtemperatur 12 Stunden mit einem Überschuß Bu_3SnH , so wurde das Tetraalkylstannan 38k in 32% Ausbeute isoliert; 20 lieferte unter denselben Bedingungen 97c (80%). 38k zeigte im ^{13}C -NMR-Spektrum eine außerordentlich starke Kopplung $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ zwischen dem Heteroatom und C-7; sie betrug 129 Hz. Normalerweise liegen derartige Kopplungskonstanten über drei Bindungen im Bereich von 50 - 70 Hz¹⁰⁰⁾. Am Bicyclo[1.1.1]pentan-System wurden schon früher anomal große Kopplungskonstanten ermittelt. So betrug in 6h die Kopplungskonstante zwischen dem Fluorsubstituenten und dem gegenüberliegenden Brückenkopf 70.6 Hz. Ursache hierfür ist sowohl die Existenz dreier Kopplungswege über drei Bindungen als auch eine direkte Wechselwirkung der beiden Brückenköpfe durch den Raum ("nonbonded interactions")¹⁰¹⁾

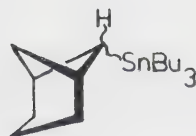
Das Verhalten von 18 und 20 gegenüber Bu_3SnH zeigte einmal mehr die erhöhte Reaktionsbereitschaft von [1.1.1]Propellanen, erwiesen sich doch weniger gespannte Propellane wie 98 gegenüber Zinnhydrid als vollkommen inert¹⁰²⁾. Auch Bicyclobutane erfordern verschärfte Reaktionsbedingungen. Erst mehrstündiges Erhitzen von 17a mit



6h



98

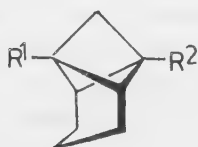


99

Bu_3SnH führte zur Bildung von 99, für das im Prinzip zwei Isomere möglich sind, je nachdem, ob der Zinnsubstituent sich in exo- oder endo-Stellung befindet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte klar, daß ein einheitliches Produkt vorliegt. Es ist bekannt, daß 17a mit dem Phenylthiyl-Radikal ausschließlich unter Bildung des endo-Adduktes reagiert¹⁰³); deshalb liegt es nahe, dem Reaktionsprodukt 99 aus Analogiegründen, ohne strikten Beweis, ebenfalls die endo-Struktur zuzuordnen.

Setzte man ein Gemisch von 18 und 17a mit einem Unterschub an Zinnhydrid um, so entstand ausschließlich 38k. Ein in der Tendenz vergleichbares Ergebnis erzielte Wiberg⁹⁷⁾ bei der Umsetzung eines Gemisches von Bicyclo-[1.1.0]butan (19a) und dem [1.1.1]Propellan 5 mit Tetrachlorkohlenstoff: Er beobachtete, daß sich dieses an 5 fünfmal schneller addierte als an 19a. Berücksichtigt man lediglich die Lage der HOMO's von 17a (8.72 eV) und 18 (9.35 eV), so erwartet man eine deutlich größere Reaktivität des Bicyclobutans gegenüber elektrophilen Radikalen. Das experimentelle Ergebnis steht hierzu im strikten Widerspruch. Es macht deutlich, daß für die Reaktivität nicht nur die relative Lage der Grenzorbitale zueinander von Bedeutung ist. Daneben spielt sicher die unterschiedliche Ladungsverteilung ebenso wie die andersartige Geometrie von 17a und 18 eine nicht zu unterschätzende Rolle. Es ist bekannt, daß das Thiylradikal das Bicyclobutan-System in 17a von unten, d.h. von der Seite der Dreikohlenstoffbrücke, angreift¹⁰³). Aufgrund der zur zentralen Bindung senkrecht stehenden Spiegelebene existieren also zwei mögliche Angriffswege für das

Radikal. Anders im [1.1.1]Propellan 18, das aus insgesamt drei Bicyclobutan-Untereinheiten aufgebaut ist! Hier gibt es mithin sechs Wege, auf denen sich das Stannyl-Radikal an die Zentralbindung annähern kann. Es kommt noch hinzu, daß auf vier von diesen Wegen die sterische Behinderung, die durch die Dreikohlenstoffbrücke im Gerüst von 17a bedingt ist, wegfällt. Diese Unterschiede in der Struktur mögen ein Grund für die gesteigerte Reaktivität des Propellans 18 gegenüber dem Bicyclobutan 17a sein.

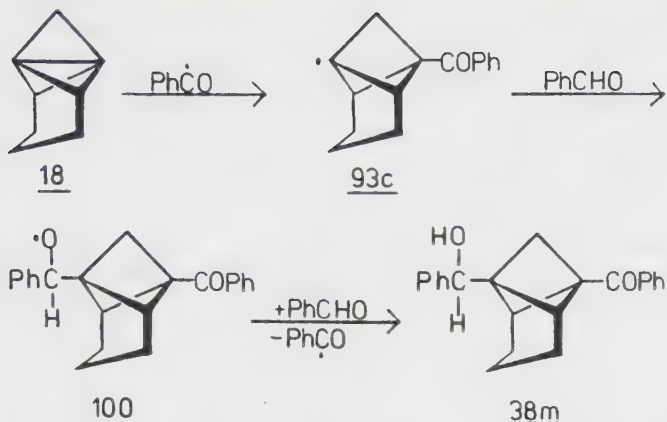


38

<u>38</u>	<u>l</u>	<u>m</u>
R ¹	PhCO	PhCO
R ²	H	PhCH(OH)

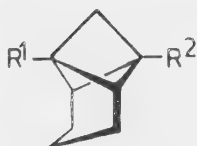
Unerwartet war das Verhalten von 18 gegenüber Aldehyden. Erhitzte man das Propellan mit überschüssigem Benzaldehyd unter Zusatz einer Spur Dibenzoylperoxid (DBP) als Radikalstarter, so blieb nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum ein gelbliches Öl zurück, aus dem durch Destillation bei 10^{-3} Torr wenige Milligramm einer Verbindung isoliert werden konnten, deren Siedepunkt ebenso wie das ^1H -NMR-Spektrum auf das erwartete Reaktionsprodukt 38l deuteten. Für eine zweifelsfreie Konstitutionsaufklärung stand jedoch wieder einmal zuwenig Substanz zur Verfügung. Versuche, den schwerflüchtigen Rückstand destillativ zu reinigen, führten lediglich zu seiner Zersetzung bei 170°C Badtemperatur; ebenso erfolglos blieben Umkristallisierungsversuche. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum des spektroskopisch praktisch reinen Rohproduktes identifizierten es als 38m, das hochaufgelöste Massenspektrum bestätigte das Vorliegen eines 1:2-Adduktes zwischen 18 und Benzaldehyd. Weiter untermauert wurde dieser Strukturvorschlag durch die Beobachtung von Wiberg⁹⁷⁾, daß der Grundkörper 5 mit Acetaldehyd ebenfalls zum 1:2-Addukt reagierte.

Schema 7:



Schema 7 schlägt einen möglichen Reaktionsweg zu **38m** vor: Ein Benzoylradikal addiert sich an die Zentralbindung von **18**, es entsteht das Brückenkopfradikal **93c**. Der nächste Schritt ist es, der bei der Reaktion von Aldehyden mit **18** anders abläuft als mit Alkenen¹⁰⁴⁾; bei diesen stabilisiert sich das Radikal, das aus der Addition des Acylradikals an die Doppelbindung hervorgegangen ist, durch Wasserstoff-Abstraktion aus dem Aldehyd, als Produkt entsteht mithin das 1:1-Addukt zwischen Olefin und Aldehyd. Anders bei [1.1.1]Propellananen: Das Radikal **93c** addiert sich an ein weiteres Benzaldehyd-Molekül unter Bildung des Oxyradikals **100**. Diese Addition eines Alkylradikals an einen Aldehyd ist eine selten beobachtete Reaktion; erst in jüngerer Zeit sind einige Beispiele bekannt geworden¹⁰⁵⁾. **100** schließlich abstrahiert ein Wasserstoff-Radikal aus dem Aldehyd und erzeugt damit das kettentragende Benzoylradikal.

Erwartungsgemäß reagierte **18** auch mit Halogenverbindungen. Der Umsatz mit Tosylbromid lieferte **38n** in 65% Ausbeute. Ebenso addierte sich Tetrachlorkohlenstoff an die zentrale Propellanbindung von **18** unter Bildung von **38o**; analoge Reaktion mit **20** ergab **97c**. Im Falle von **18** wurde darüber das 2:1-Addukt **86c** mit 4% Ausbeute isoliert.

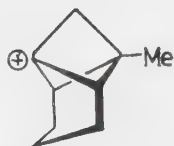


38

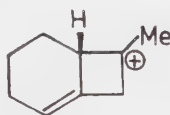
<u>38</u>	<u>n</u>	<u>o</u>	<u>p</u>	<u>q</u>	<u>r</u>	<u>s</u>	<u>t</u>
R ¹	Br	Cl	CH ₂ Cl	CH ₂ Br	I	Br	Br
R ²	Ts	CCl ₃	Br	Cl	Et	<u>t</u> -Bu	PhCH ₂



97c



70a



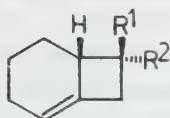
73a

Die Reaktion von Bromchlormethan erfolgte weniger leicht, sie bedurfte der Initiierung durch Azoisobutyronitril (AIBN). Für das Produkt dieser Umsetzung, das mit 62% Ausbeute erhalten wurde, sind zwei isomere Strukturen 38p und 38q denkbar. Berücksichtigt man, daß im Edukt Bromchlormethan die homolytische Spaltung der Brom-Kohlenstoff-Bindung leichter erfolgt als die der Chlor-Kohlenstoff-Bindung, so erscheint die Bildung von 38p im Laufe der Reaktion wahrscheinlicher. Unterstützung erhält dieser Strukturvorschlag auch aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten, absorbieren doch die Methylenprotonen bzw. die Metylenkohlenstoffe der halogenierten Methylgruppe bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 3.59$ bzw. 41.83), als man es für die bromsubstituierte Methylgruppe in der Alternativstruktur 38q erwarten darf.

18 zeigte auch gegenüber Monohalogenverbindungen große Reaktivität. Wurde es mit überschüssigem Methyljodid bei 40°C umgesetzt, so bildete sich in einer langsamen Reaktion das Additionsprodukt 38a. Nicht überraschend für ein tertiäres Alkyljodid, zeichnete sich 38a durch eine ausgeprägte Instabilität aus und lagerte oft spontan in einer vermutlich katalytisch initiierten Reaktion in den Bicyclus 36k um. Erster Schritt mag die Abspaltung von

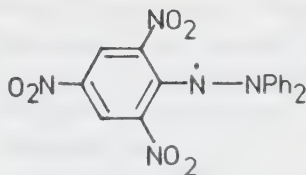
Iodid aus 38a sein. Hierbei würde das Brückenkopfkation 70a entstehen. Seine Existenz als hochenergetische Zwischenstufe ist nicht völlig auszuschließen, da Rechnungen von Allen¹⁰⁾ und Schleyer¹⁰⁶⁾ das unsubstituierte Bicyclo[1.1.1]pentyl-Brückenkopfkation 74a als lokales Minimum auf der entsprechenden Energie-Hyperfläche ausweisen. Es ist durch eine Energiebarriere von lediglich 1.8 kcal/mol vom Isomeren 76 getrennt. Dementsprechend leicht dürfte auch eventuell gebildetes 70a in 73a umlagern. Letzteres kann aber auch, was wesentlich wahrscheinlicher ist, direkt aus 38a durch synchrone Iodidabspaltung und Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts hervorgehen. Wie in Kap.6.5 erläutert wurde, sollte der nucleophile Angriff des Iodidions von der sterisch freieren endo-Seite des Kations 73a erfolgen, das Produkt mithin die in 36k gezeigte Stereochemie an C-7 aufweisen. Diese Annahme wird im ¹H-NMR-Spektrum durch ein quartettähnliches Signal bei $\delta = 3.74$ bestätigt, das dem exo-ständigen Proton in 7-Position zuzuordnen ist (siehe Kap.6.5).

Führte man die Reaktion mit Ethyliodid aus, so ließ sich das vermutliche Zwischenprodukt 38r nicht fassen. Statt dessen wurde das Umlagerungsprodukt 36i in 31% Ausbeute isoliert.



36

<u>36</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>
<u>R¹</u>	I	I	Br
<u>R²</u>	Me	Et	PhCH ₂



101

Wurde 18 mit t-Butylbromid bei 40°C umgesetzt, so isolierte man nach 16 Stunden Reaktionszeit das Edukt zurück. Zusatz von DBP, als Radikalstarter lieferte nach 16 Stunden bei 65°C das bei Raumtemperatur kristalline 38s in 36% Ausbeute. Es zeigte im Gegensatz zu 38a und 38r keinerlei Neigung, in das Bicycloocten-Gerüst 36 umzulagern.

Primäre Alkylbromide ließen sich nicht mehr mit dem Propellan 18 zur Reaktion bringen. Versuchte man, 1,9-Dibromnonan an 18 zu addieren, so wurde auch bei erhöhter Reaktionstemperatur des Propellan zurückisoliert. Auch der Zusatz von DBP lieferte keinen Hinweis auf die Addition der Bromverbindung an die Zentralbindung von 18, führte jedoch zu seiner vollständigen Vernichtung.

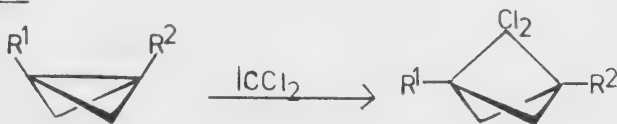
Im Gegensatz dazu erfolgte die Addition von Benzylbromid an 18 auch ohne Verwendung eines Starters. Setzte man jedoch AIBN als Initiator zu, so lief die Reaktion deutlich schneller ab und lieferte das Addukt 38t in 50% Ausbeute. Radikalfänger wie das stabile Diphenylpicrylhydrazyl 101 verhinderten die Additionsreaktion vollständig; hier wurde die Polymerisation des Propellans zur Hauptreaktion. Ähnlich wie 38a, jedoch nicht in so ausgeprägtem Maße, versuchte 38t, Spannungsenergie durch Umlagerung in das Bicycloocten 36m abzubauen.

Die abgeschätzte Reihenfolge der Additions-geschwindigkeit ($\text{MeI} > \text{PhCH}_2\text{Br} > \text{t-BuBr}$) ist entgegengesetzt der Abstufung, die für die Dissoziationsenergien D für die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung dieser Verbindungen gefunden wurde: $D(\text{PhCH}_2\text{Br})$: 55 kcal/mol; $D(\text{MeI})$: 56 kcal/mol; $D(\text{t-BuBr})$: 67 kcal/mol¹⁰⁷⁾. Diese Abhängigkeit ist für Radikalkettenreaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Bildung des kettenträgenden Radikals aus dem Halogenid ist, zu erwarten. Ebenso ist die Tatsache, daß der Radikalfänger 101 die Addition von Benzylbromid an 18 vollständig unterdrückt, ein überzeugendes Indiz dafür, daß bei dieser Reaktion freie Radikale involviert sind. Weitere Unterstützung erfährt ein radikalischer Mechanismus aus der Beobachtung, daß die Addition von Benzylbromid oder t-Butylbromid an 18 in Gegenwart von Radikalstartern wie AIBN oder DBP deutlich schneller erfolgt als ohne Initiierung.

8.3 Präparative Aspekte der Radikaladdition an [1.1.1]Propellane

Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate sind noch lange Zeit nach der Synthese¹⁰⁸⁾ des Grundkörpers 6a als ersten Vertreter dieser Substanzklasse schwierig zugängliche Verbindungen geblieben. Als präparativ ergiebigster Weg zu diesem carbocyclischen Gerüst hatte sich bisher die Carbenaddition an substituierte Bicyclobutane erwiesen (Schema 8)¹⁰⁹⁾.

Schema 8:

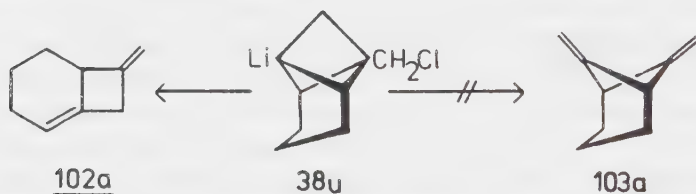


Da nun [1.1.1]Propellane wie 5, 18 und 20 leicht darstellbar geworden sind, stellen die Reaktionen, die unter Spaltung der Zentralbindung voranschreiten, einen neuen, effizienten Weg zum Bicyclo[1.1.1]pentan-System dar. Neben der Addition von Nucleophilen an die Propellan-Bindung (siehe Kap.7.2) eröffnen vor allem die Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit Radikalen einen weiteren Zugang zu Bicyclopentanen. Einige orientierende Versuche sollten zeigen, daß die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen primären Additionsprodukte 38 brauchbare Ausgangsstufen für weitere Verbindungen sind.

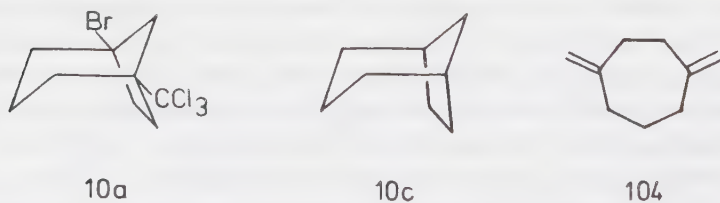
Setzte man das Brückenkopfbromid 38s bei -30°C mit $t\text{-BuLi}$ um, so wurde nach wäßriger Aufarbeitung das enthalogenierte Produkt 38b mit 62% Ausbeute isoliert und durch Spektrenvergleich mit authentischem Material¹⁹⁾ identifiziert. Die Reaktion des durch Halogen-Metall-Austausch erzeugten Brückenkopfanions 38k mit anderen Elektrophilen sollte möglich sein und damit eine Vielzahl brückenkopfsubstituierter Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate synthetisch erreichbar machen.

Anders verhält sich 38p beim Umsatz mit t-BuLi: Man erhielt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das destillativ nicht in die Einzelbestandteile getrennt werden konnte. Als Hauptprodukt wurde das Olefin 102a identifiziert, was vor allem durch spektroskopischen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem 102a gelang. Verantwortlich für seine Bildung ist vermutlich eine Fragmentierung des primär erzeugten Brückenkopf-anions 38u; das zweite denkbare Produkt, 103a, das über die Spaltung der Bindung zwischen C-7 und C-8 entstanden wäre, wurde nicht beobachtet (Schema 9).

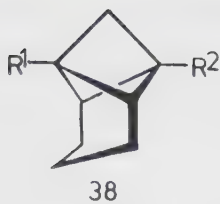
Schema 9:



Entsprechung findet dieser Reaktionsverlauf in der Umsetzung von 10a mit Natrium in t-Butanol, die neben dem reduzierten Bicyclus 10c auch das Fragmentierungsprodukt 1,4-Dimethylen-cycloheptan (104) erbrachte¹⁴⁾.



Neben dem Halogen-Metall-Austausch stellt die Transmetallierung eine weitere wichtige Synthesemethode für Organolithiumbasen dar. Hierbei wird in einer metallorganischen Verbindung durch Reaktion mit metallischem Lithium oder Lithiumorganen das elektroneγαtivere Metall durch das elektropositive Lithium ersetzt¹¹⁰⁾. Eine



<u>38</u>	<u>v</u>	<u>w</u>
<u>R¹</u>	Ph ₃ Sn	Br
<u>R²</u>	H	H

präparativ wichtige Anwendung dieser Methode ist die Darstellung von Vinylolithium aus Tetravinylstannan¹¹¹⁾.

Es erschien deshalb lohnenswert zu überprüfen, ob sich das Stannan 38k durch Transmetallierung in das Brückenkopf-anion 38i überführen ließe, aus dem seinerseits durch elektrophile Funktionalisierung weitere, monosubstituierte Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate zugänglich sein sollten. Die Umsetzung von 38k mit BuLi lieferte nach wäßriger Aufarbeitung das Edukt zu 95% zurück. Da die Transmetallierung eine reversible Reaktion ist, deren Gleichgewichtslage wesentlich von der Stabilität der beteiligten Carbanionen abhängt¹¹⁰⁾, versprach die Verwendung einer tertiären Organolithiumbase für den Austausch mehr Aussicht auf Erfolg, galt es doch auch, ein tertiäres Anion aus 38k freizusetzen. Aber auch beim Einsatz von t-BuLi trat keine Ummetallierung ein. Nicht einmal die mögliche Konkurrenzreaktion, der Austausch eines n-Butylrestes aus 38k gegen einen t-Butylrest, wurde beobachtet, obwohl diese Reaktion vom thermodynamischen Standpunkt aus durchaus möglich sein sollte. Ebenso war der Reaktion mit metallischem Lithium, auch bei Zusatz von Benzophenon als Katalysator¹¹¹⁾, kein Erfolg beschieden.

Obwohl bei allen Versuchen keine Reaktion eintrat, erscheint die Palette der experimentellen Möglichkeiten zur Darstellung von 38i noch lange nicht vollständig ausgelotet zu sein. Ein NMR-Versuch zeigte, daß sich auch Triphenylzinnhydrid an die Zentralbindung von 18 unter Bildung von 38v addierte. Es ist gut denkbar, daß das Transmetallierungs-Gleichgewicht zwischen 38v und Phenyllithium durch die Schwerlöslichkeit des im Verlaufe der

Austauschreaktion entstehenden Tetraphenylstannans¹¹²⁾ auf die Seite des Brückenkopfanions 38i verschoben werden kann. Auch die Variation der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von 38k bzw. 39v mit metallischem Lithium bietet sich an. Insbesondere erscheint hier die Verwendung von Lithiumsand, der etwas Natrium enthält, eines Versuches wert, da in der Literatur zahlreiche Beispiele von Reaktionen mit Lithium beschrieben werden, die erst bei Anwesenheit von Natrium abliefen⁴¹⁾.

Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung wird auch durch Halogene gespalten. Reaktion von Brom mit Tributylalkylstannanen soll unter Bildung des Alkylbromids und Tributylzinnbromids ablaufen¹¹³⁾. Die Selektivität der Bindungsspaltung wurde jedoch bald in Frage gestellt¹¹⁴⁾. In einem orientierenden Versuch wurde 38k mit einem Moläquivalent Brom versetzt. Die bei 10^{-3} Torr flüchtigen Produkte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Es handelte sich um ein Gemisch von n-Butylbromid und einer Verbindung, die das für brückenkopfsubstituierte Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate vom Typ 38 charakteristische Signalmuster aufwies; vermutlich lag das Bromid 38w vor. Dieser Versuch zeigte, daß sich aus 38k das Bromid 38w erzeugen lassen sollte. Zwar verläuft die Bindungsspaltung nicht selektiv, jedoch sollte die Abtrennung des Butylbromids keine Schwierigkeiten bereiten. Die Reaktion von 38w mit t-BuLi und anschließende elektrophile Funktionalisierung des Anions 38i könnte den Zugang zu vielen monosubstituierten Verbindungen 38 eröffnen.

8.4 Ungeklärte Beobachtungen

Bei der Reaktion von MeLi mit 36a wurde neben dem Propellan 18 auch das Bicyclopentan-Derivat 38a gebildet, das auch durch gezielte Addition von Methyljodid an 18 dargestellt wurde. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß bei jener Reaktion 38a ebenfalls durch Addition von Methyljodid, das aus dem Halogen-Metall-Austausch zwischen

36a und MeLi hervorgegangen ist, an das [1.1.1]Propellan entstanden ist. Sehr schwer zu verstehen ist jedoch die unterschiedliche Geschwindigkeit, mit der offensichtlich die Addition an die Zentralbindung erfolgte. Setzte man 18 bei 43°C mit 16 Moläquivalenten Methyljodid um, so waren im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die Signale des Eduktes 18 erst nach 19 Stunden verschwunden; die isolierte Ausbeute an 38a betrug 25%.

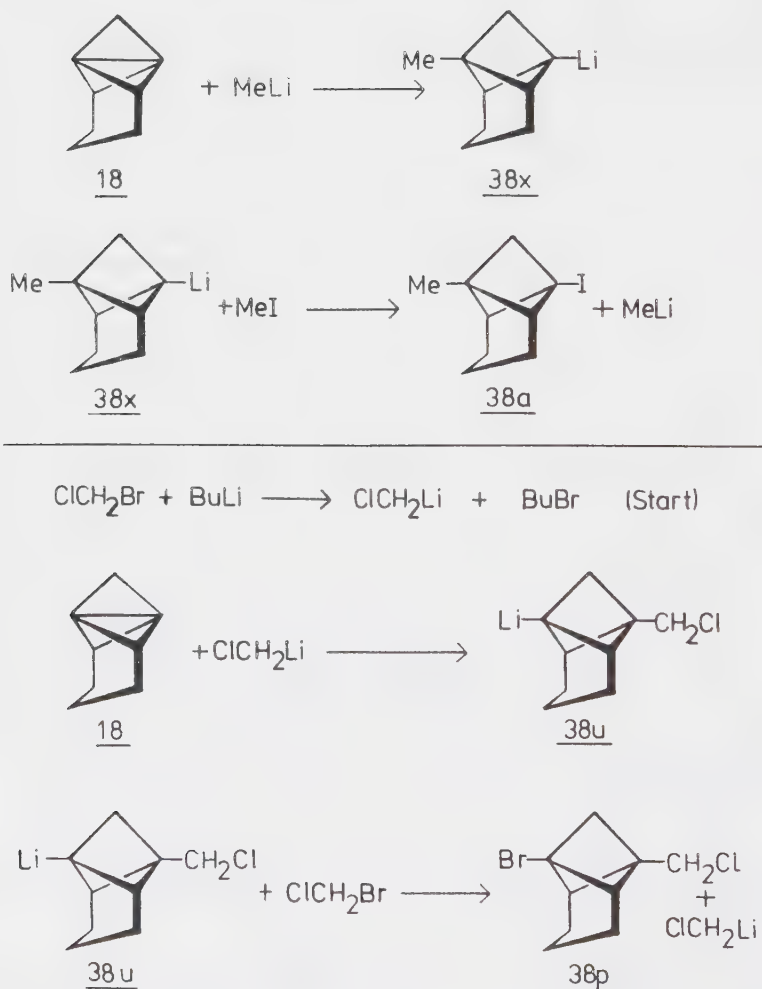
Ganz anders bei der Reaktion von 36a mit MeLi: Hier genügte eine Reaktionsdauer von einer Stunde bei 0°C, um 38a in einer Ausbeute von 18% (bezogen auf eingesetztes Diiodid) entstehen zu lassen, trotzdem hier lediglich das durch den Halogen-Metall-Austausch entstandene Methyljodid zur Addition an 18 zur Verfügung stand.

Ebenso erfolgte eine rasche Addition von Methyljodid an das Propellan, wenn dieses aus 17b erzeugt wurde, und hierbei MeLi verwendet wurde, das herstellungsbedingt noch mit dem Alkyljodid verunreinigt war.

Ein weiteres Mal wurde die beschleunigte Reaktion eines Halogenids mit 18 beobachtet. Setzte man 18 in Gegenwart von BuLi mit einem Moläquivalent Bromchlormethan um, so wurde nach 2 h Reaktionszeit bei 0°C als Hauptprodukt 38p mit 31% Ausbeute isoliert. Dagegen benötigte die nicht initiierte Reaktion von 18 mit 3 Moläquivalenten Bromchlormethan in Benzol als Lösungsmittel 4 Tage bis zum vollständigen Umsatz.

Da in allen drei Fällen eine metallorganische Base im Reaktionsmedium anwesend war, kam der Verdacht auf, daß diese für die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich zu machen sei. Schema 10 zeigt einen möglichen Mechanismus, in dem der metallorganischen Spezies MeLi bzw. BuLi eine Schlüsselrolle als Katalysator zukommt. MeLi addiert sich an die Zentralbindung von 18. Diese Reaktion kann zwar, wie in Kap.7.2 gezeigt, bestenfalls in sehr geringem Ausmaß stattfinden. Jedoch entzieht der nachfolgende Halogen-Metall-Austausch das Anion 38x dem Gleichgewicht und überführt es in 38a; in diesem Schritt wird auch das kettentragende MeLi zurückgebildet.

Schema 10:

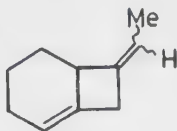


Analog erfolgt die Bildung von 38p; kettenträgende Spezies ist hier Methylchlorlithium, das aus Bromchlor-methan durch Halogen-Metall-Austausch mit BuLi entstanden ist¹¹⁵⁾. Ein Kontrollversuch trug jedoch nichts zur experimentellen Unterstützung dieses mechanistischen Vorschlags bei. Füllte man zwei NMR-Röhrchen mit einer

Lösung von 18 und Methyljodid und setzte einem der Röhrcchen ein Moläquivalent MeLi (bezogen auf 18) zu, so zeigte die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung einen gleich schnellen Reaktionsablauf in beiden Fällen; eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von MeLi war nicht zu beobachten.

Ein weiteres Rätsel ist mit dem Verhalten von 18 gegenüber Methyljodid verknüpft. Wie in Kap.8.3 beschrieben, addiert sich das Halogenid an die Propellanbindung unter Bildung von 38a. In einigen Versuchen wurde jedoch ein Produktgemisch isoliert, das sich aus 36k, dem Iodid 38g und dem Olefin 102 zusammensetzte. 102 könnte das Produkt einer Iodwasserstoff-Eliminierung aus 36k sein; ein Kontrollexperiment zeigte jedoch, daß 36k unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Ein möglicher, jedoch nicht bewiesener Reaktionsablauf, der der Bildung aller drei Produkte Rechnung trägt, ist in Schema 11 aufgezeigt. Die Schlüsselfunktion kommt hierin dem Kation 73a zu, das entweder über das Brückenkopfkation 70a entstanden ist oder sich, was wahrscheinlicher ist, direkt aus 38a durch Heterolyse der Kohlenstoff-Iod-Bindung und gleichzeitige Öffnung der Bindung C-6 - C-7 gebildet hat. Aus ihm geht 36k durch den nucleophilen Angriff des Iodidions vor; in Konkurrenz dazu kann 73a in das Olefin 102 übergehen. Hierbei wird ein Proton abgegeben, das mit noch vorhandenem Propellan zu 73b reagiert (auch hier ist das Brückenkopfkation 70b als Zwischenstufe nicht auszuschließen); Reaktion von 73b mit Iodid führt zu 36g. Bestätigung könnte dieser Mechanismus aus der Analyse der Produktverteilung erfahren, da man, so die Reaktion in diesem Sinne abläuft, ungefähr gleiche Anteile von 102 und 36f erwartet. Eine Bestimmung der Anteile der drei Verbindungen im Produktgemisch mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums war wegen der starken Signalüberlappungen nicht möglich. Ebensowenig ließ sich das Gemisch durch Destillation so vollständig trennen, daß eine verlässliche Ausbeutebestimmung der drei Einzelkomponenten sinnvoll möglich gewesen wäre.

zu 36l und 36g reagierte, daß jedoch kein Olefin 105 gebildet wurde. So ist die Entstehungsweise von 36g und 102 letztendlich noch als ungeklärt zu betrachten.



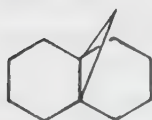
105

9 Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit Halogenen

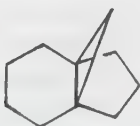
9.1 Bromierung von [k.1.1]Propellanen:

Literatur-Bekanntes

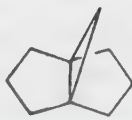
Halogene sind seit langem als Reagenzien bekannt, die gespannte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen spalten können; es sei hier auf die Reaktionen von Chlor, Brom oder Iod mit Cyclopropanen¹¹⁷⁾ und Bicyclobutanen¹¹⁸⁾ verwiesen.



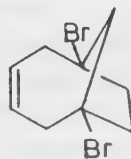
106



107



108



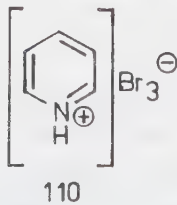
109

Es verwundert deshalb nicht, daß auch Propellane mit Brom reagieren. Die Bromierung der [k.1.1]Propellane 106–108 bei -78°C führte im Falle von 106 und 107 zu Produkten, bei denen hauptsächlich eine Seitenbindung des Cyclopropanringes gespalten wurde, während sich in 108 das Halogen an die Zentralbindung des Propellans addierte¹¹⁹⁾. Es handelte sich in allen Fällen um eine Radikalreaktion,

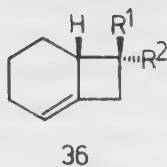
wie die vollständige Reaktionshemmung durch Isoamylinitrit zeigte. Die gesteigerte Reaktivität der zentralen Propellan-Bindung findet ihren Ausdruck auch darin, daß bei der Umsetzung von 98 mit Brom als Primärprodukt das Dibromid 109 entsteht; d.h. die Propellanbindung in 98 konkurriert erfolgreich mit der isolierten π -Bindung um das elektrophile Brom¹⁰²⁾.

9.2 Halogenierung von [1.1.1]Propellanen

Semmler²⁹⁾ berichtete, daß die Bromierung von 19 in Et_2O zu einem undefinierten Produktgemisch führte. Das Massenspektrum zeigte, daß es im wesentlichen Verbindungen enthielt, die aus dem Propellan durch die Addition zweier Brommoleküle hervorgegangen waren. Es wurde vermutet, daß sich Brom in diesem Fall in einem ionischen Prozeß an eine Seitenbindung des Propellans addiert hatte; das primäre Additionsprodukt reagierte mit einem weiteren Brommolekül zu den unbekannten Tetrabromderivaten weiter. Eine Wiederholung dieses Versuches im Rahmen dieser Arbeit bestätigte die Ergebnisse. Auch die Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen ebenso wie die Verwendung von weniger polaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Pentan, in denen ein radikalischer Mechanismus bevorzugt ist¹⁰⁹⁾, führten lediglich zu einem undefinierten Produktgemisch¹²⁰⁾.



In einigen Fällen, in denen sich elementares Brom als ungeeignet erwiesen hatte, hat Pyridiniumperbromid (121)¹¹⁰⁾ gute Dienste als Halogenierungsmittel geleistet. So gelang mit diesem Reagenz die selektive Bromierung der Zentralbindung im Bicyclobutan 111, wohingegen die Reak-



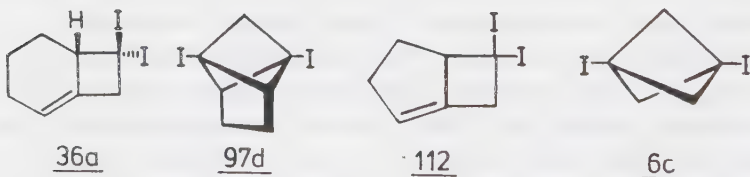
<u>36</u>	<u>n</u>	<u>o</u>
<u>R¹</u>	Br	Br
<u>R²</u>	H	Br

tion mit Brom selber zu einem präparativ unbrauchbaren Produktgemisch führte¹²²⁾.

Die Reaktion von 18 mit 110 bei 0°C erbrachte in geringer Ausbeute ein Gemisch zweier Verbindungen, die sich destillativ nicht trennen ließen. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren deuteten darauf hin, daß es sich um 36n und 36o handelte. Im ¹H-NMR-Spektrum gab sich 36n insbesondere durch ein Quartett bei $\delta = 3.83$ zu erkennen; ein solches Signal, das eigentlich ein Dublett vom Dublett vom Dublett ist, hatte sich als charakteristisch erwiesen für Bicyclo[4.2.0]oct-1-ene, die an C-8 monosubstituiert sind (siehe Abb. 7). Ebenso beweiskräftig ist das Massenspektrum, das für das Molekölion von 36n das erwartete Isotopenmuster zeigte; auch die Hochauflösung bestätigte die Zuordnung. Nicht nur über die molekulare Zusammensetzung der Verbindung, auch über ihre Struktur gab das Massenspektrum Auskunft. Es zeigte einen Zerfall des Ions mit der spezifischen Masse 107 in eines der Masse 79 und belegte diesen Zerfall durch ein Übergangssignal. Wie in Kap. 6.4 erwähnt wurde, ist ein solcher Fragmentierungsschritt für C-8 - monosubstituierte Bicyclooctene 36 typisch. 36o wurde vor allem durch das Massenspektrum, das für das Molekölion das Isotopenmuster einer Dibromverbindung aufwies, und durch das ¹³C-NMR-Spektrum identifiziert. 110 fungierte also gegenüber dem Propellan nicht nur als Bromierungsmittel, sondern offensichtlich auch, wie die Bildung von 36n zeigte, als Bromwasserstoffquelle.

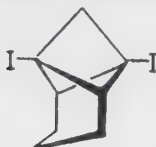
Um die Schwierigkeiten, die sich im Zusammenhang mit der Bromierung von 18 ergeben hatten, zu umgehen, wurden

weitere Versuche mit Iod als Halogen durchgeführt. Tropfte man bei 0°C eine Lösung von Iod in Benzol zu 18, so wurde sie sofort entfärbt. Die destillative Aufarbeitung erbrachte das lichtempfindliche Diiodid 36a in 77% Ausbeute. Charakteristisch für 36a ist die Hochfeldverschiebung des Signals von C-8 im ^{13}C -NMR-Spektrum, das rechts vom Tetramethylsilan bei $\delta = -3.82$ erscheint. Sie ist durch den "Schweratom-Effekt" der Iodsubstituenten bedingt¹²³⁾. Die analoge Umsetzung von 20 mit Iod lieferte in 55% Ausbeute ein 1.4:1-Gemisch der beiden isomeren Diiodide 97d und 112. Längeres Lagern dieses Gemisches führte auch im Tiefkühlschrank zur vollständigen Zersetzung von 112, wogegen 97d unverändert blieb. Der Grundkörper 5 reagierte mit Iod glatt zum brückenkopfsubstituierten Bicyclopentan 6c. Die hohe Symmetrie der Verbindung findet ihren Ausdruck in ihren sehr einfachen Kernresonanzspektren ebenso wie in dem für einen C_5 -Körper ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt von 160°C.

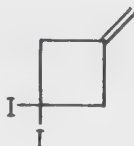


Die Ursache für des unterschiedliche Verhalten der [1.1.1]Propellane gegenüber Iod blieb unklar. 6c und 97d entsprechen den Produkten, die man für die radikalische Addition des Iods an die Zentralbindung der Propellane erwartet. Das Kohlenstoffgerüst von 36a besitzt dagegen die Struktur, die typisch für die elektrophil katalysierten Additionen an 18 ist (siehe Kap.6.3). Vergleichbare Additionen an das Homologe 20 wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht; jedoch ist die Konnektivität von 112 diejenige, die man für elektrophile Umlagerungsprodukte von 20 erwartet, vorausgesetzt, diese Reaktionen nehmen den gleichen Verlauf wie die von 18.

Für die Bildungsweise der umgelagerten Produkte sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Wie aus Kap.8.2 bekannt ist, lagern Brückenkopfidide wie 38a sehr leicht in die Bicyclo[4.2.0]oct-1-ene 36 um. So könnte also bei der Umsetzung von Iod mit 18 primär das Brückenkopfidid 38y entstehen, das sodann in einem nachgeschalteten Schritt zu 36a isomerisiert.



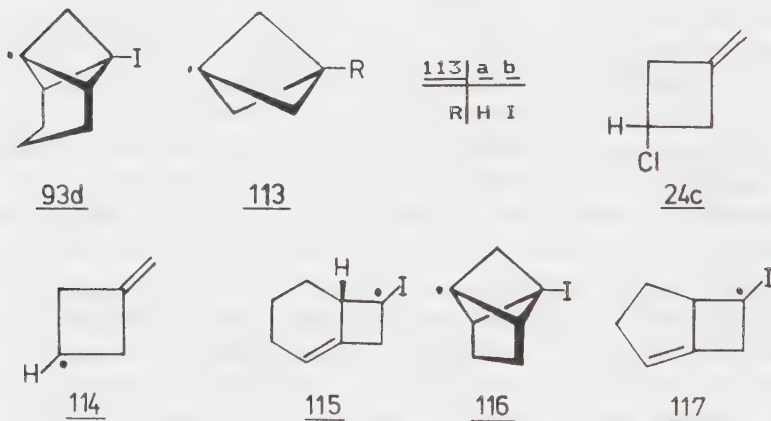
38y



24d

Es gelang allerdings nicht, ein solches Primärprodukt 38y zu fassen. Führte man die Reaktion bei 0°C direkt im NMR-Spektrometer durch, so waren sofort nach der Zugabe von Iod die Signale des Bicyclooctens 36a als einzigem Produkt zu beobachten. Gegen eine nachgeschaltete Isomerisierung spricht auch, daß es schwer einzusehen ist, warum 38y unter den Reaktionsbedingungen so extrem leicht umlagern soll, während 97d oder 6c unter den gleichen Bedingungen wenig bzw. überhaupt keine Tendenz zur Isomerisierung erkennen lassen. Beide Verbindungen zeigten bei gezielten Versuchen, sie umzulagern, eine geradezu verblüffende Stabilität. Setzte man zu einer Lösung von 6c in C₆D₆ im NMR-Rohr etwas Silber-tetrafluoroborat hinzu, erwärmte die Probe auf 60°C und ließ gleichzeitig Ultraschall darauf einwirken, um die aktive Oberfläche des Katalysators zu vergrößern, so waren nach 5 Stunden im ¹H-NMR-Spektrum Signalspuren zu erkennen, die dem erwarteten Umlagerungsprodukt 24b zuzuordnen waren. Erneuter Zusatz von AgBF₄ und Fortsetzung der Behandlung führten jedoch zu keinem nennenswert größerem Umsatz. Verwendung anderer Elektrophile wie des Rhodium-Komplexes 59, Aluminiumtrichlorid, Bortrifluorid-Etherat, Zinntetrachlorid oder konzentrierter Schwefelsäure überstand 6c unbeschadet.

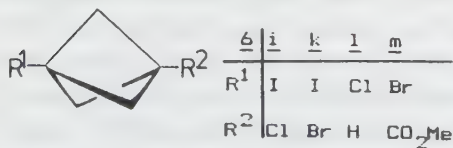
Erst der Gasphasenthermolyse bei 400°C war das Diiodid nicht mehr gewachsen; das ^1H -NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen mehrerer Verbindungen an, gab jedoch keinen Hinweis auf das Umlagerungsprodukt 24b. Auch durch Photolyse gelang es schließlich, das Gerüst von 6c zu zerstören; es wurde wiederum ein komplexes Produktgemisch isoliert, dessen Trennung in die Einzelkomponenten nicht versucht wurde; aber schon das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches ließ klar erkennen, daß auch hier kein 24b gebildet worden war. Das Diiodid 97d zeichnete sich durch eine vergleichbare Widerstandsfähigkeit aus.



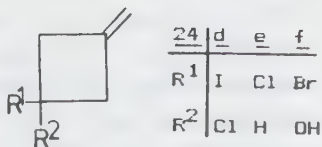
Es ist auch möglich, daß sich 36a bzw. 112 direkt aus den Propellanen gebildet haben. Vorausgesetzt, die Addition von Iod erfolgt über einen radikalischen Mechanismus, so ist im Falle von 18 das Brückenkopfradikal 93d die erste Zwischenstufe. Vom Bicyclo[1.1.1]pentyl-Radikal 113a ist bekannt, daß es zum 3-Methylen-cyclobutyl-Radikal 114a umlagert. So ergab die radikalische Chlorierung von 6a neben anderen Produkten auch zu 12% das Umlagerungsprodukt 24c¹²⁴⁾. Die analoge Umlagerung des Radikals 93d führt zu 115, das zum Diiodid 36 weiterreagiert. Mit 20 entsteht das Radikal 116; auf dieser Stufe verzweigt sich die Reaktion. Ein Teil reagiert mit Iod zu 97d, während der andere Teil erst zu 117 umlagert, ehe er durch Iod

abgefangen wird und in das Diiodid 112 übergeht. Damit dieser Mechanismus den experimentellen Ergebnissen gerecht wird, muß man allerdings annehmen, daß die Umlagerungstendenz von 93c über 116 zu 113b stark abnimmt; ein triftiger Grund hierfür ist nicht leicht zu finden.

Eine weitere mechanistische Möglichkeit besteht darin, daß 36a und 112 ebenfalls direkt aus den Propellanen, jedoch über ionische Zwischenstufen, gebildet worden sind; der Mechanismus entspräche dem der elektrophilen Addition an 18, wie er in Kap.6.5 diskutiert wurde. Evidenzen dafür, daß die Reaktion von Iod mit Propellanen zumindest teilweise nicht radikalisch, sondern ionisch abläuft, wurden aus Untersuchungen am Grundkörper 5 gewonnen. Setzte man ihn nämlich in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid mit Iod um, so wurde ein Gemisch von 6c und Chloriodbicyclo[1.1.1]pentan (6i) isoliert. Das Produktverhältnis 6c/6i war wegen den sehr nahe beieinanderliegenden Signalen im ¹H-NMR-Spektrum nur schwierig zu bestimmen; es betrug ungefähr 10:1. 6i wurde auch durch Umsetzung von 5 mit Iodmonochlorid synthetisiert; bei dieser Reaktion, die mit Sicherheit ionischer Natur ist, entstand auch das Umlagerungsprodukt 24d. Erfolgte die Umsetzung des Propellans mit Iod in Gegenwart von Lithiumbromid, so wurde in die zweite Brückenkopfposition teilweise Brom eingebaut; die Halogenide 6c und 6k fielen im Verhältnis 3:1 an. Da 6c in Et₂O weniger löslich ist als 6k, konnte dieses durch mehrfaches Umkristallisieren angereichert werden und anhand seiner Kernresonanz- und massenspektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden.



6



24

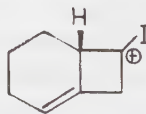
Man könnte annehmen, daß der Einbau von Chlorid oder Bromid in die 3-Position des Bicyclo[1.1.1]pentan-Systems über das Brückenkopfkation 74b als Zwischenstufe erfolgt ist. Gegen diese Vermutung spricht ein gewichtiges Argument. Zwar stellt das Kation 74a ein lokales Minimum auf der entsprechenden Energie-Hyperfläche dar^{10,106)}; die Aktivierungsenergie für die Umlagerung in das sekundäre Kation 76 beträgt jedoch nur 1.8 kcal/mol. In Übereinstimmung damit führten alle Reaktionen an Bicyclo[1.1.1]pentanen, die unter ionischen Bedingungen erfolgten, zu Methylenecyclobutanen 24: So berichtete Wiberg⁸⁸⁾, daß 1-Chlor-bicyclo[1.1.1]pentan (61) bei der Hydrolyse vollständig in den umgelagerten Alkohol 24e übergeht. Auch andere Bicyclopentane wie z.B. 6m lagern unter solvolytischen Bedingungen in Methylenecyclobutane um¹⁰⁹⁾. Ebenso führte die Reaktion von 5 mit Eisessig, die eindeutig ionischer Natur ist, ausschließlich zum umgelagerten Acetat 24a. Es ist deshalb schwer einzusehen, daß die Bicyclopentane 6i und 6k über 74b als Zwischenstufe gebildet worden sind, würde man hier doch die isomeren Produkte 24d und 24f erwarten.



74b



70c

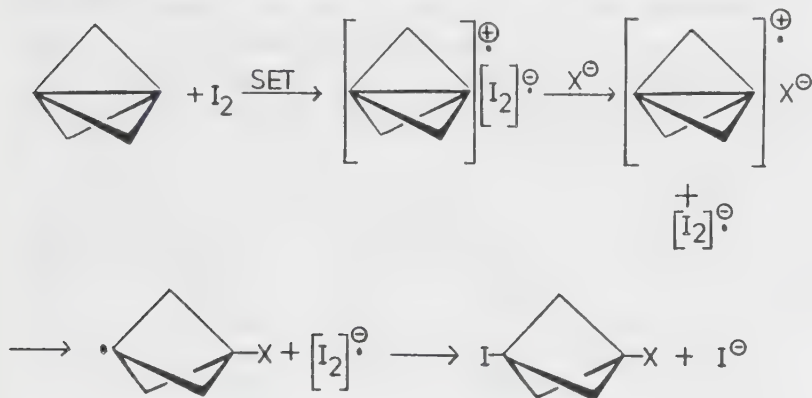


73c

Andrerseits erscheint ein rein radikalischer Mechanismus für die Halogen-Addition an [1.1.1]Propellane auch nicht wahrscheinlich, da für Radikalreaktionen die selektive Spaltung der zentralen Bindung charakteristisch ist (siehe Kap.8.2). Ein denkbarer Reaktionsablauf, der jedoch im Rahmen dieser Arbeit rein hypothetisch bleibt, nimmt eine Mittelstellung zwischen diesen beiden "Extrem-Mechanismen" ein. Er geht von der Vermutung aus, daß Iod als Oxidationsmittel wohl relativ leicht ein Elektron aus

dem hochliegenden HOMO des Propellans aufnehmen kann. Es entstehen als Ionenpaar das Radikalkation $[5]^+$, das nach Rechnungen von Davidson²³⁾ ein lokales Energieminimum ist, und das Radikalanion des Iodmoleküls. Dessen Verdrängung durch das Fremdhalogenuid und Weiterreaktion, wie sie in Schema 12 angedeutet ist, mag ein Weg zu den Dihalogenuiden 6c, 6i und 6k sein, der das Brückenkopfkation 74b umgeht.

Schema 12:



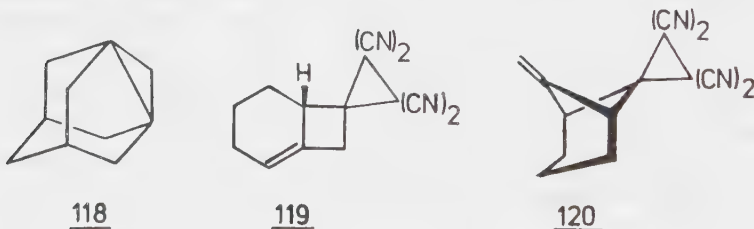
10 Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit elektronenarmen Alkenen und Carbenen

10.1 Alkene und 18

Setzte man zu einer Lösung von 18 in Benzol die stöchiometrische Menge p-Benzochinon hinzu, so fiel nach etwa 1 Stunde ein Niederschlag aus. Ihn anhand seiner NMR-Spektren zu identifizieren, war wegen seiner Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln ein hoffnungsloses Unterfangen. Beim Erhitzen ließ sich kein Schmelzpunkt beobachten; über $250^{\circ}C$ trat lediglich eine irreversible Farbänderung auf. Es dürfte sich also mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Verbindung polymerer Natur handeln.

Die Elementaranalyse zeigte, daß 18 und Benzochinon ungefähr im gleichen Molverhältnis in den Festkörper eingebaut worden waren. 18 verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie das [3.1.1]Propellan 118, das mit Benzochinon ebenfalls unter Bildung polymerer Strukturen reagierte¹²⁵⁾.

Ein vollkommener Fehlschlag war die Umsetzung von Dehydrobenzol mit 18. Erhitzte man eine Suspension von 2-Diazoniumbenzoat¹²⁶⁾ in THF in Gegenwart des Propellans auf 50°C, so war nach beendeter Reaktion zwar kein Propellan mehr nachweisbar; aber es gelang auch nicht, aus dem zähflüssigen Rohprodukt eine charakterisierbare Verbindung zu isolieren.

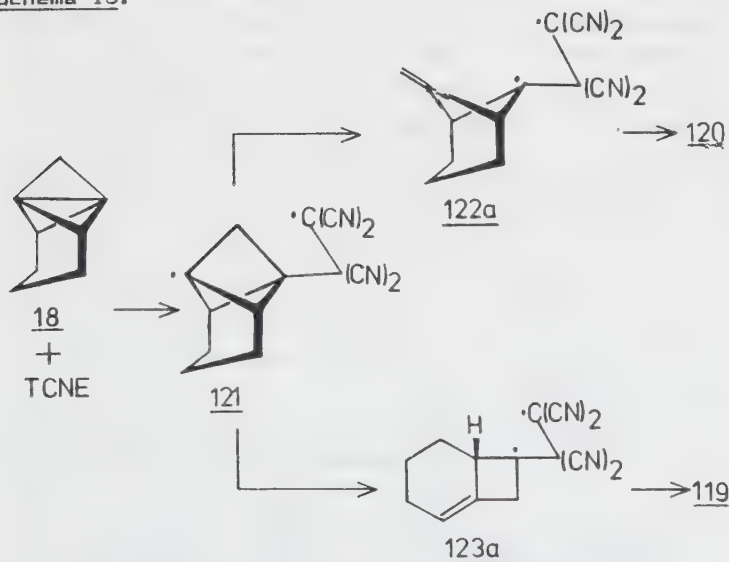


Erst die Umsetzung mit Tetracyanoethylen (TCNE) als elektronenarmem Olefin erbrachte identifizierbare Produkte. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Rohproduktes zeigten, daß bei dieser Reaktion mehrere Verbindungen entstanden waren. Eine davon konnte dank ihrer Schwerlöslichkeit durch Umkristallisation aus Chloroform rein erhalten werden. NMR- und Massenspektren ebenso wie die Elementaranalyse identifizierten sie als die Spiroverbindung 119. In der Mutterlauge hatte sich ein weiteres Produkt angereichert; sie konnte weder durch Kristallisation noch durch Destillation oder Säulenchromatographie rein isoliert werden. Die Kernresonanzdaten, die aus den Spektren des Rohproduktes gewonnen wurden, machten für sie die Struktur 120 wahrscheinlich. Die *exo*-Methylengruppe von 120 gab sich im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Singulett bei $\delta = 5.13$ zu erkennen; auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte deutlich das Strukturelement der exocyclischen

Doppelbindung.

Schema 13 enthält einen Vorschlag, auf welchem Weg die beiden Produkte aus dem Propellan und TCNE entstanden sein können. Das Olefin addiert sich an die Zentralbindung von 18, es entsteht das Diradikal 121. Die schon erwähnte, literaturbekannte^{124,127)} Umlagerung des Bicyclo[1.1.1]pentyl-Radikals 113 zum 3-Methylencyclobutyl-Radikal 114 eröffnet, bedingt durch die niedrigere Symmetrie von 121 im Vergleich zu 113, zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion: Bricht die C-1-C-8-Bindung, so entsteht das Diradikal 122a, aus dem durch intramolekulare Radikalrekombination 120 hervorgeht. Wird hingegen die Bindung C 1 - C-2 (bzw C-6) gespalten, so resultiert dieser Prozess in der Bildung von 119, wobei die Diradikal-Zwischenstufe 123a durchlaufen wird.

Schema 13:



Es ist nicht ganz auszuschließen, daß die Reaktion über ionische Zwischenstufen verläuft. Sollte dies der Fall sein, so sollte sich das in einer deutlichen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität

des Lösungsmittels äußern. Experimentell wurde diese nicht beobachtet: Die Reaktion von 5 mit TCNE läuft in Acetonitril nur geringfügig schneller ab als in Cyclohexan¹²⁸⁾.

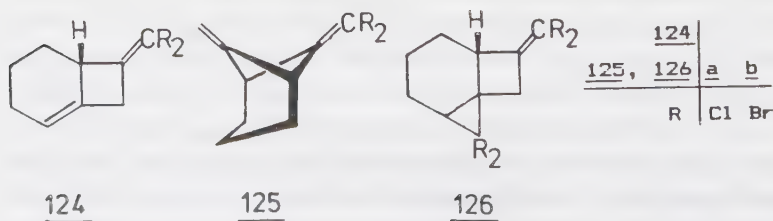
10.2 Die Addition von Carbenen an [1.1.1]Propellane

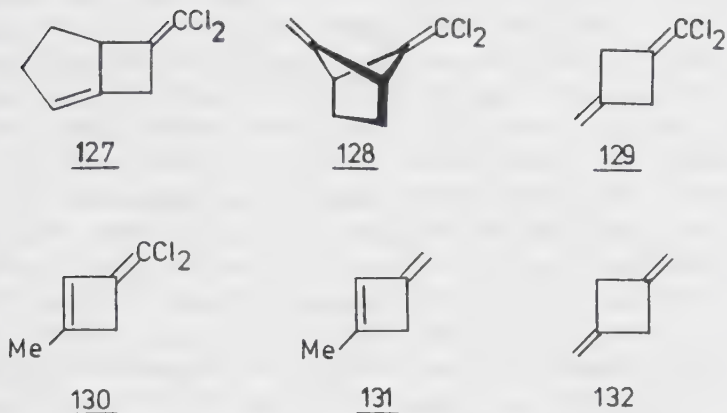
Carbene sind kurzlebige Elektronenmangelverbindungen; infolgedessen sollten die [1.1.1]Propellane mit ihren Regionen erhöhter Elektronendichte ideale Reaktionspartner für sie darstellen.

Photolysierte man eine Lösung von 18 in Pentan, die mit einem 5-fachen Überschuß Diazoessigsäure-methylester versetzt worden war, so erfolgte lediglich eine Reaktion zwischen dem Lösungsmittel und dem Carben. Das Propellan selbst polymerisierte unter diesen Bedingungen.

Erfolgreicher verliefen die Umsetzungen der Propellane mit Dihalogencarbenen. Suspendierte man in einer Lösung von 18 in Pentan Kalium-tert.-butylat ($KO-t-Bu$) und tropfte bei $0^{\circ}C$ langsam Chloroform hinzu, so bildeten sich 124a und 125a im Verhältnis 1.1:1; die Gesamtausbeute betrug 34%. Daneben entstand 126a zu 11%. Eine vollständige, destillative Trennung der beiden isomeren Verbindungen gelang nicht. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation erhielt man aber Gemische mit verschiedenen Produktverhältnissen; durch Vergleich der Kernresonanzspektren konnten alle Signale den beiden Isomeren eindeutig zugeordnet werden.

Wurde Bromoform als Carbenquelle verwendet, so isolierte man ein Gemisch der beiden Dibromverbindungen





124b und 125b (1.4:1) mit 46% Ausbeute; auch hier entstanden geringe Mengen eines Tetrabromids, dem vermutlich die Struktur 126b zuzuordnen ist.

20 bildete mit Dichlorcarben mit einer Ausbeute von 33% ein 1.2:1.0-Gemisch 127 und 128.

Die Umsetzung des Grundkörpers 5 mit Chloroform und Kalium-tert.-butylat erbrachte ein unerwartetes Ergebnis: Es bildeten sich die beiden isomeren Verbindungen 129 und

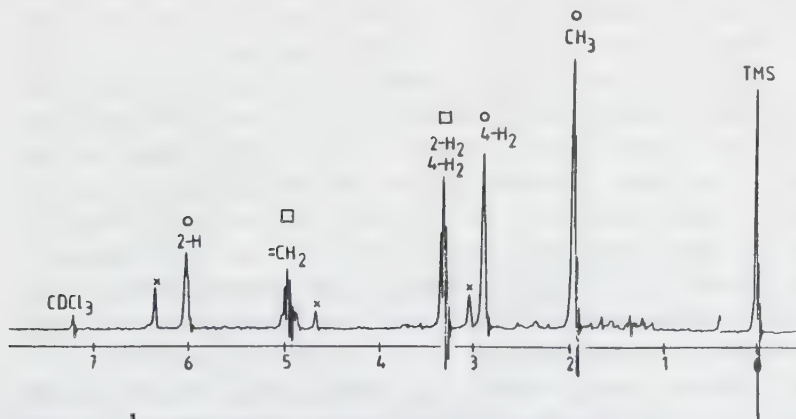


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 129 (□) und 130 (o) in CDCl_3 ; (x: unbekannte Verbindung)

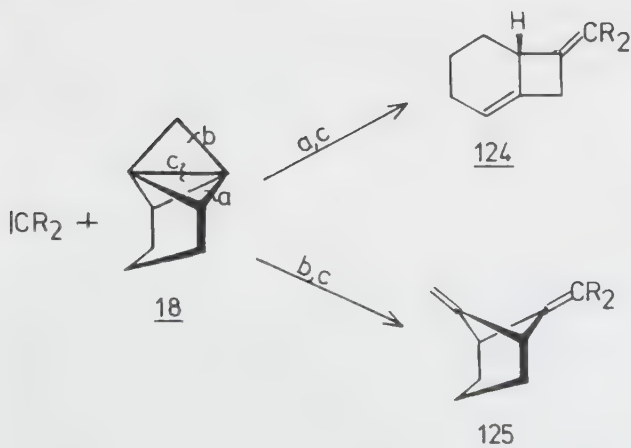
130 im Verhältnis 1:2; die Gesamtausbeute betrug 36%. Daneben wurden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum kleine Mengen einer dritten Verbindung gefunden; eine Aufklärung ihrer Struktur gelang jedoch nicht. 129 gibt sich im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 8) durch ein Triplett bei $\delta = 3.29$, das den Vierringprotonen zuzuordnen ist, und durch das Doppeltriplett der Olefinprotonen bei $\delta = 4.95$ zu erkennen. Die Strukturaufklärung der Hauptkomponente 130 erfolgte ebenfalls anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Das teilentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte drei Signale quartärer, olefinischer Kohlenstoffatome; ein weiteres Dublett bei $\delta = 128.64$ wurde dem vierten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zugeordnet. Als besonders hilfreich für die Identifizierung erwies sich ein Triplett bei $\delta = 16.87$, das auf das Strukturelement der Methylgruppe hinwies. Diese ist auch im ^1H -NMR-Spektrum für das Signal bei $\delta = 1.92$ verantwortlich, das durch eine Allyl-Kopplung mit 2-H zu einem Dublett aufgespalten ist. Homonukleare Entkopplungsexperimente bestätigten diese Zuordnung. Instrukтив und überzeugend ist auch ein Vergleich mit dem bekannten ^1H -NMR-Spektrum von 131¹²⁹⁾, dessen Signallagen mit denen von 130 fast deckungsgleich sind; die einzigen Unterschiede sind durch Fernkopplungen mit den exo-Methylenprotonen bedingt, die in 130 naturgemäß nicht auftreten. Damit ist die Struktur von 130, das sich von 129 nicht abtrennen ließ, weitgehend gesichert.

124 - 129 weisen als gemeinsames Strukturelement die 1,3-Bismethylen-cyclobutan-Einheit auf. Lediglich 130 fügt sich in diese Schema nicht ein. Es ist denkbar daß es unter den Reaktionsbedingungen ein Folgeprodukt von 129 ist, lagert doch der Grundkörper 132 beim Erhitzen mit Alkali praktisch vollständig in das stabilere 1-Methylen-cyclobuten (131) um¹³⁰⁾. Kontrollexperimente konnten diese Isomerisierungstendenz für das Paar 129/130 nicht bestätigen. So beobachtete man beim Versetzen des Gemisches der beiden Verbindungen in Pentan mit KO-t-Bu keine Änderung des Isomerenverhältnisses. Grund hierfür mag sein, daß bei dieser heterogenen Reaktion die Oberfläche

des Alkoholats erst aktiviert werden muß, um wirksam werden zu können. Verwendete man Dimethylsulfoxid als Solvens, das KO-t-Bu ausreichend gut zu lösen vermag, und verfolgte den Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch, so verschwanden die Signale von 129 und 130 und machten denen einer neuen, unbekannten Verbindung Platz.

Dihalogencarbene liegen im Grundzustand als Singulett vor¹³¹⁾. Teilchen dieser Multiplizität gehen normalerweise Synchronreaktionen ein¹³²⁾. Dieser Zusammenhang ist so zwingend, daß lange Zeit von der Stereoselektivität der Carbenaddition an Olefine auf die elektronische Struktur des Carbens zurückgeschlossen wurde. Schema 14 zeigt, wie ein solcher Synchronmechanismus der Bildung von 124 und 125 gerecht wird. Die gleichzeitige Spaltung der Propellanbindung c und der Seitenbindung a führt zu 124; wird statt der Bindung a eine der Seitenbindungen b geöffnet, so gibt das zur Bildung von 125 Anlaß. In analoger Weise können 127 und 128 aus 20 sowie 129 aus 5 entstehen. Jones¹³³⁾ hat einen entsprechenden Mechanismus für die Reaktionen zwischen Carbenen und Bicyclo[1.1.0]butanen, die zu Penta-di-1,5-enen führen, vorgeschlagen. Das Verhalten von

Schema 14:



[1.1.1]Propellane gegenüber Carbenen ist also problemlos mit dem der Bicyclo[1.1.0]butane gegenüber diesen reaktiven Spezies zu vergleichen. In dieser Hinsicht lassen sich demnach die untersuchten [1.1.1]Propellane als ein System dreier gekoppelter Bicyclobutane verstehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1 Analytik

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten EM 360 (Varian) und WP 80 CW (Bruker) aufgenommen. Zur Aufzeichnung der ^{13}C -NMR-Spektren diente das Gerät WP 80 FT der Firma Bruker. Die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Protonengekoppelte Spektren wurden mit der "gated-decoupling"-Technik aufgenommen.

Massenspektren wurden mit dem Gerät MS 902 (AEI) aufgenommen. Die Ermittlung der hochaufgelösten Molekülmassen (HRMS) erfolgte mit dem gleichen Gerät.

Die Infrarot-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 125 und IR-IFS 45 (Bruker) registriert.

Für die analytischen Trennungen kam das Gerät Varian 40 mit Flammenionisationsdetektor zum Einsatz. Es wurde eine 4 m lange, mit 20% Silicon GE SE-30/Kieselgur gefüllte Säule verwendet.

Die Verbrennungsanalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1.2 Arbeitsweise

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardvorschriften¹³⁴⁾. Reaktionen mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen wurden in getrockneten Geräten unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt.

Um die Propellane vor Umsetzungen von ihren polymeren Verunreinigungen zu befreien, wurden sie bei 10^{-3} Torr/Raumtemperatur direkt in das Reaktionsgefäß ein-

kondensiert. Ebenfalls um spontane Polymerisation zu vermeiden, kondensierte man die verwendeten Lösungsmittel im Vakuum direkt auf das Propellan. Sofern das wegen der Schwerflüchtigkeit des Lösungsmittel nicht möglich war, wurde dies durch mindestens dreimaliges Durchlaufen eines Einfrieren-Auftauen-Zyklus sorgfältig entgast. Erst im solcherart verdünnten Zustand wurde das Propellan auf Raumtemperatur erwärmt.

Halogenide, die mit Silberfolie stabilisiert sind, wurden direkt vor ihrer Verwendung von diesen abkondensiert oder -destilliert.

1.3 Synthese der Ausgangsmaterialien

Die Herstellung der Bicyclobutane Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (17a)¹³⁵, Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (27a)¹³⁶, Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (28a)¹³⁷ und Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (29a)⁵² erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

1,1-Dibrom-2,2-dichlormethylcyclopropan (16) wurde nach Lit.²⁹) und 4-Tolylsulfonylbromid (Tosylbromid, TsBr) nach Lit.¹³⁹) synthetisiert. *n*-Butyllithium (BuLi) wurde als 1.6 N Lösung in *n*-Hexan von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, erworben. *t*-Butyllithium (*t*-BuLi) in Pentan und halogenidfreies Methylolithium (MeLi) in Ether wurden von der Firma Janssen bezogen.

2. Darstellung von [1.1.1]Propellanen

2.1 Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (18)

2.1.1 Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-methanol (17d)

Zu einer Lösung von 334.5 mmol BuLi in 240 ml Ether wurden bei Raumtemp. 30.0 g (318.6 mmol) 17a gegeben. Man ließ den Ansatz 48 h rühren, wobei 1-Lithiotricyclo-

[4.1.0.0^{2,7}]heptan (17c) als weißer Niederschlag ausfiel. Sodann wurde der Kolben mit einem effektiven Rückflußkühler versehen und in ein auf ungefähr 20°C temperiertes Wasserbad gestellt. Unter heftigem, magnetischem Rühren setzte man ungefähr den zehnten Teil von 10.5 g Paraformaldehyd (350.4 mmol) hinzu. Nach 2-5 min begann der Ether heftig zu sieden; der restliche Paraformaldehyd wurde portionsweise so schnell zugegeben, daß das Lösungsmittel kräftig am Sieden blieb. Es ist dringend davon abzuraten, die Heftigkeit der Reaktion dadurch abmildern zu wollen, daß man den Ansatz mit einem Eisbad auf 0°C abkühlt. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion kinetisch gehemmt, und der Ansatz reagiert beim Erwärmen auf Raumtemp. unter Verlassen des Reaktionsgefäßes. Nach beendeter Zugabe rührte man noch weitere 15 min und arbeitete wäbrig auf. Das aus der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wurde bei 10⁻³ Torr destilliert und lieferte bei 40-42°C 27.8 g (70%) farbloses, zähflüssiges 17d. Aus dem Rückstand wurden bei 100°C (Bad)/4x10⁻⁶ Torr in einer Kurzwegdestillationsapparatur 2.5 g (5%) des 1,7-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (17f) isoliert. Zwei weitere, identische Versuche erbrachten 67% bzw. 72% Ausbeute an 17d, respektive 3 bzw. 5% an 17f.

Analytische Daten von 17d: Lit.²⁹⁾

17f: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.43 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.83 (t; J = 5 Hz; 2 H, OH), 3.06 (d, J = 5 Hz; 4 H, CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.14 (t; C-3, C-5), 21.17 (t; C-4), 22.20 (s; C-1, C-7), 40.83 (d; C-2, C-6), 59.64 (t; CH₂OH).

MS (70e eV): m/e = 154 (M⁺, 15%), 136 (42), 121 (31), 107 (63), 91 (92), 70 (100).

C₇H₁₄O₂ (154.23) Ber. C 70.08 H 9.17

Gef. C 70.13 H 9.48

Ber. 154.099 Gef. 154.098 (HRMS)

2.1.2 7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylmethanol (17e)

Zu 466.7 mmol BuLi in 500 ml Ether wurde bei 0°C eine Lösung von 27.0 g (217.1 mmol) 17d in 50 ml Ether zugetropft. Man ließ 17 h bei Raumtemp. rühren, setzte dem ausgefallenen Lithium(7-lithiotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)methanolat (17h) weitere 100 ml Ether zu und gab unter heftigem Rühren bei -10°C spatelspitzenweise innerhalb von 10 min 58.7 g (249.6 mmol) feingemahlendes Tosylbromid dazu. Man ließ 1 h bei Raumtemp. rühren und arbeitete wäbrig auf. Aus dem gelben Rohöl wurden bei 10⁻³ Torr/20°C 417 mg (1.8 mmol) 18 isoliert. Weitere Destillation erbrachte bei 42-46°C Übergangstemperatur 31.5 g (71%) 17e als bei etwa 20°C schmelzende, weiße Kristallmasse. Zwei weitere Ansätze vergleichbarer Größenordnung lieferten 17e in 71% bzw. 67% Ausbeute.

Spektroskopische Daten: Lit.²⁹⁾

2.1.3 1-Brom-7-chlormethyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (17b)

Zu einer Lösung von 31.5 g (155.1 mmol) 17e in 525 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurden 47.0 g (179.5 mmol) Triphenylphosphin gegeben. Die klare Lösung wurde 4 h auf 80°C erhitzt, wobei ein weißer Festkörper (Triphenylphosphinoxid, Ph₃PO) ausfiel. Man ließ abkühlen, fügte 150 ml Pentan hinzu und filtrierte vom Ph₃PO ab. Vom Filtrat wurden die Lösungsmittel im Vak. abgezogen; es hinterblieb ein weißer, halbfester Rückstand. Dieser wurde mehrmals in Pentan suspendiert und abfiltriert. Die Destillation des aus den vereinigten Filtraten gewonnenen Rohproduktes lieferte bei 42-47°C/10⁻³ Torr 24.2 g (70%) 17b. Zwei weitere Ansätze, die von 28.3 bzw 27.6 g 17e ausgingen, erbrachten 17b in 65% bzw. 71% Ausbeute.

Spektroskopische Daten: Lit.²⁹⁾

2.1.4 Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (18)

2.1.4.1 Umsetzung von 17b mit Methyllithium

Zu einer Lösung von 5.0 g (22.6 mmol) 17b in 45 ml Ether wurde bei -30°C 26.6 mmol LiBr-haltiges MeLi in 15 ml Ether zugetropft. Man brachte den Ansatz auf Raumtemp. und ließ ihn 45 min rühren. Dann wurde mit 2N Ammoniak-Lösung hydrolysiert und die organische Phase weitere zweimal mit Ammoniak-Lösung gewaschen. Nach Trocknung der Etherphasen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert; letzte Etherreste entfernte man im Vak. aus einem 0°C -Bad. Aus dem Rückstand kondensierte man bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.71 g (71%) 18 in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben, wo es zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Die Ausbeute zahlreicher Ansätze gleicher Größenordnung schwankte zwischen 65 und 82%.

Notabene: Es empfiehlt sich, das reine Propellan nur möglichst kurze Zeit auf Raumtemp. zu bringen, um seine Polymerisation zu vermeiden.

Spektroskopische Daten: Lit. ²⁹⁾

2.1.4.2 Umsetzung von 7,7-Diiodbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36a) mit Methyllitium

Zu einer Lösung von 961 mg (2.67 mmol) 36a in 7 ml Ether wurden bei -30°C 2.67 mmol halogenidhaltiges MeLi in 4 ml Ether zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz, wie unter 2.1.4.1 beschrieben, aufgearbeitet. Aus dem Rohprodukt kondensierte man bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 121 mg (43%) 18 in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben. Weitere Destillation erbrachte bei 40°C (Bad)/ 2×10^{-6} Torr 112 mg (18%) 1-Iod-7-methyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38a) als gelbliche, lichtempfindliche Flüssigkeit.

38a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.78$ (s; 3 H, CH_3), 0.90-1.95 (m;

6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.78 (s; 2 H, 8-H₂), 2.22 (mc; 2 H, 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 17.66 (t; C-4), 18.38 (q; CH₃), 21.02 (t; C-3, C-5), 58.09 (t; C-8), 65.49 (d; C-2, C-6).

Diese Daten wurden aus einem Gemischspektrum von 38 und seinem Umlagerungsprodukt 36k erhalten; deshalb sind auch die Signale für C-1 und C-7 nicht eindeutig zuzuordnen.

C₉H₁₃I: Ber. 248.01 Gef. 247.98 (HRMS)

2.2 Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (20)

2.2.1 Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-ylmethanol (27b)

Zu einer Lösung von 74.87 mmol BuLi in 60 ml Ether tropfte man bei 0°C 6.00 g (74.87 mmol) 127a in 10 ml Ether und ließ 5 h bei Raumtemp. rühren. Die Zugabe von 2.36 g (78.61 mmol) Paraformaldehyd und die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie in 2.1.1 beschrieben. Kurzwegdestillation lieferte bei 60°C (Bad)/10⁻³ Torr 5.29 g (63%) 27b als klare, zähe Flüssigkeit. Als zweite Fraktion wurden bei 80°C (Bad)/2x10⁻⁶ Torr 441 mg (4%) 1,7-Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (27c) erhalten.

27b: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (mc; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.73 (breites s; 1 H, 6-H), 2.11 (d, J = 2 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 2.25 (t, J = 6 Hz; 1 H, OH), 4.07 (t, J = 6 Hz; 2 H, CH₂-OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.39 (d; C-6), 17.48 (s; C-1), 26.14 (t; C-3, C-4), 37.23 (d; C-2, C-5), 59.85 (t; CH₂OH).

MS (70 eV): m/e = 110 (M⁺, 13%) 91 (30), 79 (M⁺-CH₂OH, 100), 67 (20), 53 (15), 39 (20), 31 (13).

C₇H₁₀O: Ber. 110.073 Gef. 110.067 (HRMS)

27c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (s, 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.23 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 3.50 (m; 2 H, OH), 4.20 (d, J = 6 Hz; 4 H, CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.96 (s; C-1, C-6), 26.14 (t; C-3,

C-4), 38.13 (d; C-2, C-5), 57.31 (t; CH_2OH).

MS (70 eV) m/e = 140 (M^+ , 7%), 122 (17), 107 (38), 91 (75), 79 (100), 65 (18).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$: Ber. 140.084 Gef. 140.083 (HRMS)

2.2.2 6-Bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-ylmethanol (27d)

Ausgehend von 6.10 g (55.32 mmol) 27b, 118.95 mmol BuLi und 14.96 g (63.62 mmol) Tosylbromid, wurde die Reaktion analog zu 2.2.2 durchgeführt. Destillation des Rohproduktes in einer Kurzwegapparatur erbrachte bei 60°C (Bad)/10⁻³ Torr 8.80 g (84%) 27d als einen kristallinen Feststoff, dessen Schmelzpunkt bei etwa 30°C lag. Die Ausbeuten vergleichbarer Ansätze schwankten zwischen 82% und 88%.

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.48 (m, 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.57 (t, J = 6 Hz; 1 H, OH), 2.45 (s, 2 H, 2-H, 5-H), 4.25 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH_2OH).

¹³C-NMR: (CDCl_3): δ = 22.29, 23.77 (2 s; C-1, C-6), 26.17 (t; C-3, C-4), 43.77 (d; C-2, C-5), 58.34 (t; CH_2OH).

MS (70 eV): m/e = 190 (M^+ , 9%), 188 (10), 109 (25), 91 (100), 81 (45), 79 (45).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrO}$ (189.08) Ber. C 44.46 H 4.81

Gef. C 44.57 H 5.17

Ber. 187.984 Gef. 187.975 (HRMS)

2.2.3 1-Brom-7-chlormethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (27e)

Ausgehend von 8.80 g (46.56 mmol) 27d und 14.04 g (53.54 mmol) Triphenylphosphin, wurde die Reaktion analog zu 2.1.3 durchgeführt. Durch Kurzwegdestillation bei 60°C (Bad)/10⁻³ Torr wurden aus dem Rohprodukt 8.15 g (84%) 27e isoliert. Zwei weitere Ansätze lieferten 78 bzw. 82% an 27e.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.50 (mc; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.40 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.03 (s; 2 H, CH_2Cl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.29, 25.05 (2 s; C-1, C-6), 26.05 (t; C-3, C-4), 41.01 (t; CH_2Cl), 44.68 (d; C-2, C-5).

MS (70 eV): m/e = 208 (M^+ , 5%), 206 (4), 173 (13), 171 (9), 127 (6), 92 (47), 91 (100), 77 (10), 65 (38), 51 (16).

C_7H_8 ^{79}Br ^{35}Cl : Ber. 205.950 Gef. 205.948 (HRMS)

2.2.4 Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (20)

2.2.4.1 Umsetzung von 27e mit MeLi

Ausgehend von 5.73 g (27.60 mmol) 27e in 70 ml Ether und 30.36 mmol halogenidhaltigem MeLi in 18 ml Ether wurde die Reaktion analog zu 2.1.4.1 durchgeführt. Aus dem Rohprodukt wurden bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.20 g (47%) 20 in einen auf -78°C gekühlten Schlenkcolben einkondensiert. Die Ausbeute vergleichbarer Ansätze bewegte sich im Bereich zwischen 45 und 51%.

IR (Hexan): 609 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.54 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.32 (s; 2 H, 7- H_2), 2.73 (s; 2 H, 2-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 11.78 (s; C-1, C-6), 25.11 (t; C-3, C-4), 70.73 (t; C-7), 84.11 (d; C-2, C-5).

MS (70 eV): m/e = 92 (M^+ , 51%), 91 (100).

C_7H_8 : Ber. 92.063 Gef. 92.063 (HRMS)

2.2.4.2 Umsetzung von 1,6-Dilithiotricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hept-3-en (27f) mit Chloriodmethan

Zu einer Lösung von 7.86 mmol BuLi in 4 ml Ether tropfte man bei 0°C 300 mg (3.74 mmol) 27a in 2 ml Ether hinzu und ließ den Ansatz 4 d bei Raumtemp. rühren. Dann wurde die weiße Suspension von 27f mit 50 ml Ether ver-

dünnt und bei -30°C 3.00 ml (4.12 mmol) Chloriodmethan in 5 ml Ether hinzuetropft. Man ließ die Mischung 1 h bei Raumtemp. rühren. Die Aufarbeitung, wie unter 2.1.4.1 beschrieben, erbrachte 173 mg (50%) 20.

2.2.4.3 Kontrollversuch: Umsetzung von 27f mit Dichlormethan

Führte man die Reaktion analog zu 2.2.4.2 aus, verwendete jedoch als Dihalogenuid 0.24 ml (3.74 mmol) Dichlormethan, so wurden im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr flüchtigen Reaktionsprodukte geringe Mengen von 20 beobachtet. Die geschätzte Ausbeute betrug maximal 3%.

2.3 Pentacyclo[6.1.0.0^{2,5}.0^{3,5}.0^{3,6}]nonan (22)

2.3.1 Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-3-ylmethanol (28b)

Zu einer Lösung von 98.89 mmol BuLi in 70 ml Ether wurden 10.00 g 28a gegeben. Man ließ den Ansatz 48 h rühren, wobei sich eine rotbraune Suspension bildete. Die Zugabe von 3.11 g (103.60 mmol) Paraformaldehyd und Aufarbeitung des Ansatzes erfolgten wie in 2.1.1 beschrieben. Kurzwegdestillation des gelblichen Rohproduktes bei 10^{-3} Torr ergab 9.63 g (75%) 28b, das bei 60°C Badtemp als farbloses Öl überging; das spektroskopisch ermittelte Verhältnis vom syn- zum anti-Isomeren betrug 1:3. Destillation des Rückstandes erbrachte bei 110°C (Bad)/ 2×10^{-6} Torr 1.01 g (6%) 3,4-Bis(hydroxymethyl)tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (28c). Ein zweiter Ansatz gleicher Größenordnung lieferte 28b mit 69% Ausbeute.

Die spektralen Daten der beiden Diastereomeren wurden, soweit das möglich war, aus den NMR-Spektren des Gemisches extrahiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 28b(syn/anti): δ = 0.05-0.29 (m; 1 H, 8-H(exo)), 0.29-1.15 (m; 3 H, 1-H, 7-H, 8-H(endo)), 1.15-1.36 (m; 1 H, 4-H), 1.55-1.93 (m; 2 H, 6-H₂), 2.17-2.46 (m; 2 H, 5-H, OH), 2.79 (mc; 1 H, 2-H), 3.88 (d, J = 7 Hz; 2 H, CH₂OH (syn)), 3.96 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH₂OH(anti)).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 28b(syn): δ = 3.73 (d; C-7), 6.63 (d; C-1), 8.21 (d; C-4), 12.39 (t; C-8), 18.23 (t; C-6), 19.45 (s; C-3), 39.44 (d; C-5), 44.92 (d; C-2), 63.24 (t; CH₂OH).

28b(anti): $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.48 (d; C-7), 6.36 (d; C-1), 8.45 (d; C-4), 11.75 (t; C-8), 18.33 (t; C-6), 18.87 (s; C-3), 39.98 (d; C-5), 44.46 (d; C-2), 62.88 (t; CH₂OH).

MS (70 eV): m/e = 136 (M^+ , 6%), 118 (18), 117 (42), 108 (22), 107 (28), 105 (83), 104 (10), 93 (16), 91 (83), 79 (100), 59.4 (m^* , 105 $\rightarrow$ 79).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$: Ber. 136.0888 Gef. 136.0888 (HRMS).

28c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.05-0.14 (m; 1 H, 8-H(exo)), 0.44-1.48 (m; 3 H, 1-H, 7-H, 8-H(endo)), 1.56-1.78 (m; 2 H, 6-H₂), 2.22-2.40 (m; 1 H, 5-H), 2.74-2.93 (m; 1 H, 2-H), 3.88-4.18 (m; 6 H, CH₂OH(syn und anti)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.25 (d; C-7), 6.12 (d; C-1), 12.03 (t; C-8), 17.57 (t; C-6), 21.15, 21.54 (2 s; C-3, C-4), 37.72 (d; C-5), 42.32 (d; C-2), 59.01, 59.13 (2 t; CH₂OH(syn und anti)).

MS (70 eV): 166 (M^+ , 10%), 147 (6), 135 (15), 177 (73), 105 (71), 91 (100), 79 (80), 65 (26).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$: Ber. 166.10 Gef. 166.08 (HRMS)

2.3.2 3-Bromotetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-4-yl- methanol (28d)

Zu einer Lösung von 72.06 mmol BuLi in 50 ml Ether wurden bei 0°C 4.57 g (33.51 mmol) 28b in 30 ml Ether zugegetropft. Die Zugabe von 9.06 g (38.54 mmol) Tosylbromid

und die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie unter 2.1.2 beschrieben. Durch Kurzwegdestillation bei 75°C (Bad)/10⁻³ Torr erhielt man 5.75 g (80%) 28d als farbloses, zähflüssiges Öl. Ein weiterer Ansatz erbrachte 28d in 77% Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃): 28d(syn/anti): δ = 0.00-1.20 (m; 4 H, 1-H, 7-H, 8-H₂), 1.56-2.15 (m; 2 H, 6-H₂), 2.15-2.55 (m; 2 H, OH), 2.67-2.76 (m; 1 H, 5-H), 3.02-3.26 (m; 1 H, 2-H), 3.95 (d, J = 7 Hz; 2 H, CH₂OH(anti)), 4.02 (t, J = 6 Hz; 2 H, CH₂OH(syn)).

¹³C-NMR (CDCl₃): 28d(anti): δ = 4.30 (d; C-7), 6.09 (d; C-1), 12.21 (t; C-8), 17.42 (t; C-6), 22.08, 24.11 (2 s; C-3, C-4), 46.19 (d; C-5), 50.70 (d; C-2), 62.00 (t; CH₂OH).

28d(syn): δ = 4.30 (d; C-7), 6.21 (d; C-2), 12.21 (t; C-8), 17.60 (t; C-6), 21.54, 24.63 (2 s; C-3, C-4), 45.83 (d; C-5), 50.25 (d; C-2), 61.67 (t; CH₂OH).

MS (70 eV): m/e = 216/214 (M⁺, 5%), 199/197 (4), 198/196 (5), 185/183 (20), 135 (16), 134 (12), 118 (21), 117 (91), 104 (65), 91 (100), 82/80 (6), 79 (73), 59.6 (m*, 183/185 → 104).

C₇H₁₁⁷⁹BrO: Ber. 213.999 Gef. 213.999 (HRMS)

2.3.3 3-Brom-4-chlormethyltetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]-octan (28d)

Ausgehend von 5.88 g (27.32 mmol) 28d und 8.29 g Triphenylphosphin in 90 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurde die Reaktion analog zu 2.1.3 durchgeführt; allerdings betrug die Reaktionszeit bei 80°C 13 h. Aus dem Rohprodukt wurden durch Kurzwegdestillation bei 65°C (Bad)/10⁻³ Torr 4.65 g (73%) 28d als farbloses Öl isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃): 28e(syn/anti): δ = 0.04-0.33 (m; 1 H, 8-H_{exo}), 0.33-1.13 (m; 3 H, 1-H, 7-H, 8-H_{endo}), 1.70 (mc; 2 H, 6-H₂), 2.53-2.77 (m; 1 H, 5-H), 3.04-3.26 (m; 1 H,

2-H), 3.86 (s; 2 H, CH_2Cl (anti)), 3.99 (s; 2 H, CH_2Cl (syn)).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\underline{28e(anti)}$: δ = 4.15 (d; C-7), 5.91 (d; C-1), 12.24 (t; C-8), 17.30 (t; C-6), 21.05, 25.84 (2 s; C-3, C-4), 45.31 (t; CH_2Cl), 47.07 (d; C-5), 51.64 (d; C-2).

$\underline{28e(syn)}$: δ = 4.36 (d; C-7), 6.00 (d; C-1), 12.24 (t; C-8), 17.39 (t; C-6), 21.05, 25.84 (2 s; C-3, C-4), 44.16 (t; CH_2Cl), 46.22 (d; C-5), 50.64 (d; C-2).

MS (70 eV): m/e = 234/232 (M^+ , 4%), 199/197 (10), 185/183 (5), 173/171 (10), 155/153 (10), 118 (38), 117 (100), 104 (18), 103 (18), 91 (70).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$ Ber. 231.965 Gef. 231.968 (HRMS)

2.3.4 Pentacyclo[6.1.0.0^{2,5}.0^{3,5}.0^{3,6}]nonan (22)

Ausgehend von 3.00 g (12.84) $\underline{28e}$ in 40 ml Ether und 14.77 mmol halogenidhaltigem MeLi in 11 ml Ether, wurde die Reaktion analog zu 2.1.4.1 durchgeführt. Bei 20°C/10⁻³ Torr destillierte man 1.02 g (67%) $\underline{22}$, das noch mit Olefinen verunreinigt war, in eine auf -33°C gekühlte Vorlage.

IR (Hexan): 1105, 1029, 615 cm^{-1}

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.30-1.31 (m; 4 H, 1-H, 8-H, 9-H₂), 1.40 (mc; 2 H, 4-H₂), 1.75-2.18 (m; 2-H, 7-H₂), 2.49 (mc; 1 H, 6-H), 3.18 (mc; 1 H, 2-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 3.60 (d; C-8), 8.45, 9.45 (2 s; C-3, C-5), 8.72 (d; C-1), 15.48 (t; C-9), 20.78 (t; C-7), 65.30 (t; C-4), 83.45 (d; C-6), 88.72 (d; C-2).

MS (70eV); m/e = 118 (M^+ ; 32%), 117 (100), 116 (17), 115 (57), 103 (29), 91 (88).

C_9H_{10} : Ber. 117.070 Gef. 117.069 (HRMS)

2.4 Benzo[*c*]tricyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]oct-3-en (21)

2.4.1 Benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-yl-methanol (29b)

Zu einer Lösung von 2.05 g (14.42 mmol) 29a in 4 ml Ether tropfte man bei 0°C 14.42 mmol BuLi in 10 ml Ether. Man ließ 90 min den Ansatz bei Raumtemp. rühren, wobei sich die Lösung von Gelb nach Tiefrot verfärbte und Benzo[*c*]-1-lithiotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (29e) teilweise ausfiel. Man versetzte die Suspension mit 3 ml THF; hierbei entstand eine homogene Lösung. Die Zugabe von 455 mg (15.14 mmol) Paraformaldehyd und die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgten in der Weise, wie sie in Kap.2.1.1 beschrieben wurde. Kurzwegdestillation des Rohproduktes bei 4×10^{-6} Torr erbrachte bis zu einer Badtemp. von 60°C 534 mg (26%) 29a; bis 105°C (Bad) gingen 1.31 g (52%) 29b als gelbliches, zähflüssiges Öl über. Umkristallisation des Rückstandes aus Ether lieferte 291 mg (10%) des Diols 29c als weiße Kristalle mit Schmelzpunkt 74-75°C. Führt man die Reaktion in Ether als einzigem Lösungsmittel durch oder tropfte man 29e zu vorgelegtem Paraformaldehyd, so sank die Ausbeute an 29b auf weniger als 35%.

29b: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.71 (t, J = 3 Hz; 1 H, 7-H), 2.55 (mc; 1 H, 6-H), 2.63 (enges m; 2 H, 5-H₂), 2.81 (dd, J = 4 Hz; 1 H, 2-H), 3.28 (t, J = 6 Hz; 1 H, OH), 3.89 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.69 (d; C-7), 17.11 (s; C-1), 24.41 (t; C-5), 39.29 (d; C-6), 47.74 (d; C-2), 61.64 (t; CH₂OH), 125.28, 125.67, 125.91, 127.73 (4 d; Aromaten-C), 130.82, 137.72 (2 s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 172 (M⁺, 16%), 141 (93), 129 (72), 128 (100).

C₁₂H₁₂O: Ber. 172.089 Gef. 172.088 (HRMS)

29c: siehe Lit.¹⁴¹⁾

2.4.2 Benzo[c]-1-bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-ylmethanol (29f)

Zu einer Lösung von 61.46 mmol BuLi in 35 ml Ether wurden bei -30°C 4.92 g (28.59 mmol) 29b zugetropft. Man ließ den Ansatz 60 min bei Raumtemp. rühren und versetzte dann bei 0°C die rote Suspension spatelspitzenweiseweise mit 7.73 g (32.88 mmol) Tosylbromid. Nach 60 min Reaktionszeit bei Raumtemp. wurde, wie in Kap.2.1.2 beschrieben, aufgearbeitet. Der Versuch, das Rohprodukt durch Destillation bei 2×10^{-6} Torr zu reinigen, führte zur teilweisen Umlagerung von 29f in olefinische Produkte. Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid resultierte in der vollständigen Isomerisierung des Alkohols.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (t, J = 6 Hz; 1 H, OH), 2.68-3.03 (m: 3 H, 5-H₂, 6-H), 3.22 (d, J = 4 Hz; 1 H, 2-H), 4.13 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH₂OH), 6.70-7.12 (m; 4 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.45, 22.02 (2 s; C-1, C-7), 23.78 (t; C-5), 45.49 (d; C-6), 48.28 (d; C-2), 60.21 (t; CH₂OH), 125.70, 126.61, 127.88 (4 d; Aromaten-C), 130.18, 134.88 (2 s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 250 (M⁺, 4%), 154 (21), 141 (100), 94.8 (m*, 252 → 154).

C₁₂H₁₀⁷⁹BrO: Ber. 249.999 Gef. 249.998 (HRMS)

2.4.3 Benzo[c]-1-brom-7-chlormethyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (29g)

In 100 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden 7.13 g (28.39 mmol) ungereinigter Alkohol 29f und 8.16 g (31.11 mmol) Triphenylphosphin gelöst. Man erhitzte den Ansatz für 14 h auf 83°C und arbeitete, wie in Kap.2.1.3 beschrieben, auf. Das Rohprodukt war mit olefinischen Verbindungen verunreinigt, die durch Vakuumdestillation (4×10^{-6} Torr) zum größten Teil von 29g, das bei 100°C (Bad) übergang, abge-

trennt werden konnten. Man erhielt auf diese Art und Weise 4.23 g lediglich sauberes 29g.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.65-3.00 (2 m; 3 H, 5-H₂, 6-H), 3.20 (d, J = 4 Hz; 1 H, 2-H), 4.03 (s; 2 H, CH_2Cl), 6.70-7.19 (m; 4 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.99, 22.78 (2 s; C-1, C-7), 23.60 (t; C-5), 42.50 (t; CH_2Cl), 45.80 (d; C-6), 48.71 (d; C-2), 125.88, 126.82, 126.91, 127.94 (4 d; Aromaten-C), 130.15, 134.12 (2 s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 270 (M^+ , 8%), 268 (6), 234 (16), 232 (13), 155 (53), 153 (55), 141 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: Ber. 267.965 Gef. 267.964 (HRMS)

2.4.4 Benzoc[cl]tricyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]oct-3-en (21)

Alle Reaktionen, in deren Verlauf das Propellan 21 auftrat, wurden in Glasgeräten durchgeführt, die vor der Verwendung mit 2 N Ammoniak-Lösung gespült und anschließend getrocknet worden waren.

2.4.4.1 Umsetzung von 29g mit BuLi

Man legte 606 mg (2.25 mmol) 29g in 10 ml Ether vor und tropfte bei -30°C 2.47 mmol BuLi in 3 ml Hexan hinzu. Die resultierende smaragdgrüne Lösung ließ man 90 min bei Raumtemp. rühren, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied. Den Ansatz wurde mit 2 N Ammoniak-Lösung hydrolysiert, die gelbliche, organische Phase zweimal mit Ammoniak-Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Man destillierte das Rohprodukt bei 45°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr in einer Kurzwegapparatur und erhielt eine gelbliche Flüssigkeit, die sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als mit Olefinen verunreinigtes Propellan 21 zu erkennen gab. Es wurde in 0.5 ml sorgfältigst entgastem Pentan aufgenommen; die Lösung wurde über Nacht bei -30°C gehalten. Die ausge-

fallenen, farblosen Kristalle wusch man bei -78°C mit einigen Tropfen Pentan und erhielt so nach Trocknung im Vakuum 34 mg ($\approx 10\%$) spektroskopisch reines 21, das bei etwa 0°C schmolz. Verdreifachung der Ansatzgröße erbrachte zwar im Rohprodukt mehr Propellan, jedoch zersetzte sich der größte Teil davon während der Hochvakuumdestillation, so daß die absolute Ausbeute letztendlich nicht wesentlich über der der kleineren Ansätze zu liegen kam.

IR (Hexan): 1097, 596 cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.63, 1.76 (2 d, J = 1.7 Hz; 2 H, 8- H_2), 2.73 (m; 3 H, 5- H_2 , 6-H), 3.28 (m; 1 H, 2-H), 6.45-7.03 (m; 4 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 7.57 (s; C-1, C-7), 25.59 (t; C-5), 67.42 (t; C-8), 84.29, 86.23 (2 d; C-2, C-6).

Während der für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren benötigten Zeit lagerte 21 unweigerlich teilweise in olefinische Produkte um. Deshalb wurden die spektralen Daten aus mehreren ^{13}C -NMR-Spektren von Gemischen verschiedenen Isomerisierungsgrades extrahiert. Aus diesem Grund war eine sichere Zuordnung der aromatischen Signale nicht möglich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$: Ber. 154.078 Gef. 154.080 (HRMS)

2.4.4.2 Umsetzung von Benzo[c]-1,7-dilithiotricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (29h) mit Chloriodmethan

Zu einer Lösung von 15.45 mmol BuLi in 10 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 1.00 g 29a (7.03 mmol) in 5 ml Ether und ließ 24 h die Mischung bei Raumtemp. rühren. Die entstandene tiefrote Suspension wurde mit 90 ml Ether verdünnt. Man kühlte auf -30°C ab und tropfte bei dieser Temperatur 0.62 ml (8.48 mmol) Chloriodmethan in 4 ml Ether dazu. Hierbei entstand eine klare gelbe Lösung, aus der sich beim Rühren bei Raumtemp. ein farbloser Niederschlag abschied. Man hydrolysierte nach 1 h mit 2 N-Ammoniak-Lösung; die weitere Aufarbeitung nahm den in Kap. 2.4.4.1 beschriebenen Verlauf und erbrachte 141 mg

(10%) 21. Auch in diesem Fall resultierte die Vergrößerung der Ansatzgröße in einer Abnahme der Ausbeute an 21.

2.4.4.3 Kontrollversuch: Umsetzung von 29h mit Bromchlormethan

Ausgehend von 500 mg (3.52 mmol) 29a und 7.74 mmol BuLi in 6 ml Ether wurde 29h analog zu Kap.2.4.4.2 dargestellt. Nach 24 h bei Raumtemp. wurde mit 45 ml Ether verdünnt und bei -30°C 0.27 ml (4.22 mmol) Bromchlormethan in 6 ml Ether zugetropft. Man ließ 90 min rühren, wobei sich die Farbe des Ansatzes nach Gelb aufhellte. Die übliche Aufarbeitung erbrachte ein Rohprodukt, in dem weder 29a noch 21 ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten.

2.5 Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan (5)

2.5.1 Umsetzung von 16 mit MeLi

Zu einer Lösung von 2.01 g (6.77 mmol) 16 in 14 ml Ether wurden bei -30°C 14.22 mmol MeLi in 8 ml Ether zugetropft. Man ließ den Ansatz 1 h bei Raumtemp. rühren, wobei aus der klaren Lösung ein weißer Niederschlag (Li-Halogenide) ausfiel. Anschließend wurde alles bei $20^{\circ}\text{C}/14$ Torr Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben umkondensiert. Hierbei empfiehlt es sich, um das Mitreißen von Lithiumsalz-Stäuben zu verhindern, den Ansatz der zum Umkondensieren verwendeten Brücke mit einem Glaswollebausch locker zu verschließen. Das etherische Kondensat enthielt 5 und Methylbromid. Durch Zusatz einer genau gewogenen Menge Benzol und ^1H -NMR-Integration wurde die Ausbeute an 5 zu 70% ermittelt.

Bei Verwendung von BuLi an Stelle von MeLi konnte die etherische Propellan-Lösung durch mindestens dreimaliges Umkondensieren im Vak. aus einem 0°C -Bad vom Butylbromid

abgetrennt werden; die spektroskopisch ermittelte Ausbeute sank hierbei auf 50%.

2.5.2 Umsetzung von 6c mit Lithium

Ein 100 ml Dreihalskolben wurde mit einem Gaseinleitungsrohr, einem Tropftrichter und einer 5-cm-Vigreux-Kolonne versehen. Auf den Kolonnenkopf wurde eine Destillationsbrücke aufgesetzt; als Vorlage diente ein 10 ml Schlenkkolben. Der Dreihalskolben wurde mit 8 ml Triglyme und 121 mg (17.5 mmol) Lithiumsand (mit 3% Natrium), der Tropftrichter mit 560 mg (1.75 mmol) 6c beschickt. Man erhitze unter magnetischem Rühren auf 40°C, kühlte die Vorlage auf -196°C und legte über sie Wasserstrahlvak. auf die gesamte Apparatur an. Nun wurde innerhalb von 15 min das gelöste Diiodid 6c zugetropft. Nach Beendigung dieser Prozedur wurde die Apparatur mit Stickstoff belüftet; man gab in die Vorlage 0.6 ml C₆D₆ und ließ auftauen. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Schlenkkolbeninhalts ließ Spuren von 5 erkennen. Legte man nun wieder Vakuum an und erhitze den Ansatz auf 60°C, so sammelten sich in der gekühlten Vorlage kleine Mengen einer flüchtigen Flüssigkeit, deren ¹H-NMR-Spektrum sie als ein 1:3-Gemisch von 6a¹⁰⁸⁾ und 5 auswies. Fortsetzung dieser Prozedur bei 70°C ließ den Anteil von 6a am Produktgemisch anwachsen. Beide Fraktionen enthielten noch eine weitere Verbindung (vermutlich ein Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels), von dem durch Umkondensieren bei 0°C/14 Torr vollständig abgetrennt wurde. Bei Zugabe eines Körnchens Iod zu dem Gemisch von 5 und 6a im NMR-Rohr blieben die Signale von 6a unverändert, während das Singulett von 5 bei $\delta = 1.73$ in das Singulett von 6c bei $\delta = 2.11$ überging (siehe Kap.8.4). Arbeitete man danach den Inhalt des Dreihalskolbens wäßrig auf, so wurden dort lediglich Ether-spaltungsprodukte spektroskopisch nachgewiesen.

2.5.3 Umsetzung von 16 mit Lithium in Triglyme

Führte man die Reaktion analog zu Kap.2.5.2 aus, tropfte jedoch an Stelle des Diiodids 6c eine Lösung von 600 mg (2.02 mmol) 16 hinzu, so isolierte man bei einer Reaktionstemp. von 55°C lediglich Spuren von 5. Erhöhung der Badtemp. auf 70°C erbrachte dann ein 3:1-Gemisch von 5 und 6a. Noch höhere Temperaturen führten zum Anwachsen des Anteils von 6a am Produktgemisch.

2.5.4 Umsetzung von 16 mit Lithium in Eicosan

Ersetzte man das Lösungsmittel Triglyme der im Kap.2.5.3 beschriebenen Umsetzung durch Eicosan, so wurde weder die Bildung von 5 noch von 6a beobachtet. Hydrolysierte man dann den Ansatz und kondensierte alles bei 20°C/14 Torr Flüchtige ab, so wurden im Kondensat wiederum keine Spuren von 6a gefunden. Spektroskopische Untersuchung der Eicosan-Phase zeigte, daß sie unumgesetztes 16 enthielt.

3 Thermolyse von [1.1.1]Propellanen

Alle Glasgeräte, die im Verlauf der Thermolysen mit den Propellanen in Berührung kamen, wurde vor der Verwendung mit 2 N Ammoniak-Lösung gewaschen und im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

3.1 Thermolysen in Lösung

3.1.1 18 in C₆D₆

Eine Lösung von 18 in C₆D₆ wurde im NMR-Rohr mit einigen Tropfen Tetramethylsilan als innerem Verschiebungs- und Integrationsstandard versetzt. Man kühlte das Röhr-

chen auf -196°C ab und schmolz es im Hochvak. ab. Man ließ den Inhalt auftauen und versenkte es in einem auf 140°C temperierten Ölbad. Das erste ^1H -NMR-Spektrum wurde nach 30 min registriert; es zeigte, daß 18 vollständig verschwunden war und sich zu 53% in 42 (siehe Kap.4.1.2) umgelagert hatte. Daneben war aus der Lösung ein weißer Festkörper ausgefallen.

3.1.2 18 in Pyridin

Man erhitzte eine Lösung von 18, die, wie in Kap.3.1.1 beschrieben, präpariert worden war, auf 140°C und beobachtete den Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch. Nach 5 h Reaktionsdauer bei dieser Temp. waren etwa 90% des Propellans umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum war kein Hinweis auf 42 zu finden.

3.2 Gasphasen-Thermolysen

3.2.1 Thermolyse von 18

Man destillierte bei $0^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-2}$ Torr 400 mg (3.77 mmol) 18 durch ein 1 m langes, gewendeltes Glasrohr, das mittels eines elektrischen Ofens auf 320° geheizt wurde. In der auf -196°C gekühlten Vorlage kondensierte ein Gemisch, das zu 90% aus 18, zu 9% aus Bicyclo[5.1.0]octadi-1,6-en (40) und zu 1% aus 6-Vinylidenbicyclo[3.1.0]hexan (47) bestand. Führt man die Thermolyse bei einer Ofentemp. von 370°C durch, so isolierte man ein 1:6:4-Gemisch von 18, 40 und 47. Erfolgte die Thermolyse bei 420°C , so entstand ein Gemisch, das sich zu 95% aus 47 und zu 5% aus 40 zusammensetzte.

40: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.80$ (enges m; 4 H, 4- H_2 , 8- H_2), 2.32 (enges m; 4 H, 3- H_2 , 5- H_2), 5.70 (enges m; 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.15$ (t; C-8), 27.08 (t; C-4), 35.08 (t; C-3, C-5), 116.73 (d; C-2, C-6), 119.28 (s; C-1, C-7).

47: IR (C_6D_6): 2020 cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.99$ –1.80 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.06 (mc; 2 H, 1-H, 5-H), 4.67 (dt, J = 0.5 Hz, J = 3 Hz; 2 H, 8-H₂).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 20.90$ (t; C-3), 26.96 (d; C-1, C-5), 29.17 (t; C-2, C-4), 75.54 (t; C-8), 81.75 (s; C-6), 194.79 (s; C-7).

C_8H_{10} (106.18)	Ber.	C 90.49	H 9.51
	Gef.	C 89.97	H 9.51

3.2.2 Thermolyse von 20

Die Thermolyse von 400 mg (4.34 mmol) 20 wurde analog zu Kap.3.2.1 durchgeführt. Bei einer Ofentemp. von 370°C kondensierte in der Vorlage ein Gemisch von 95% 20 und 5% 1,2-Divinylcyclopropen (48). Führt man die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen bei 430°C durch, so entstand ein 1:3-Gemisch von 20 und 48. Wurde 20 bei 460°C thermolytisch, so war im Kondensat, das sich laut ^1H -NMR-Spektrum aus mehreren olefinischen Produkten zusammensetzte, kein 20 mehr nachweisbar.

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.18$ (s; 2 H, 3-H₂), 5.25 (dd, $^1J = 2$ Hz, $^3J(\text{cis}) = 9$ Hz; 2 H, H_b), 5.38 (dd, $^1J = 2$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 17$ Hz; 2 H, H_c), 6.45 (dd, $^3J(\text{cis}) = 9$ Hz, $^3J(\text{trans}) = 17$ Hz; 2 H, H_a).

^{13}C -NMR (C_6D_{12}): $\delta = 5.62$ (t; C-3), 122.60 (t; =CH₂), 125.35 (d; -CH=). Die quartären Atome C-1 und C-2 sind nicht zu erkennen.

3.2.3 Thermolyse von 5

Eine etherische Lösung von 5 wurde bei 0°C/14 Torr

durch ein 400°C heißes Glasrohr destilliert. In der auf -196°C gekühlten Vorlage kondensierte ein etherisches Gemisch von 5 und Dimethylencyclopropan (35). Führt man die Thermolyse bei einer Ofentemp. von 430°C durch, so wurde laut ¹H-NMR-Spektrum alles 5 in 35 umgewandelt.

¹H-NMR (Et₂O): δ = 1.58 (mc; 2 H, 3-H₂), 5.27 (mc; 2 H, H_a), 5.50 (mc; 2 H, H_b); vgl. Lit.⁷⁰⁾.

¹³C-NMR (Et₂O/CDCl₃): δ = 101.38 (t; =CH₂), 124.80 (s; C-1, C-2). Das Signal von C-3 liegt unter dem Ether-signal.

3.2.4 Kontrollversuch: Umsetzung von 5 mit 59

Einem NMR-Röhrchen, das eine etherische Lösung von 5 enthielt, wurde eine Spatelspitze 59 zugesetzt. Ein sofort danach aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß sich alles Propellan umgesetzt hatte. Im nicht von Lösungsmittelbanden verdeckten Bereich des Spektrums waren Signale zu sehen, deren Verschiebung und Multiplizität mit den in der Lit.⁷⁰⁾ für die olefinischen Protonen von 23 mitgeteilten übereinstimmten. Es wurde kein Hinweis auf 35 gefunden.

4 Reaktionen zwischen 18 und Elektrophilen

4.1. Elektrophile Isomerisierungen

4.1.1 Reaktion mit Silbertetrafluoroborat (AgBF₄)

Zu einer Lösung von 300 mg (2.83 mmol) 18 in Benzol wurden unter Eiskühlung 12 mg AgBF₄ gegeben. Es fiel sofort ein schmutzig-grauer Niederschlag aus. Man frittierte ihn ab, entfernte vom Filtrat im Vak. das Lösungsmittel und kondensierte aus dem Rückstand bei 20°C/10⁻³ Torr 21 mg einer Verbindung unbekannter Konstitution in eine

auf -78°C gekühlte Vorlage.

4.1.2 Bicyclo[4.2.0]octadi-1,6-en (42)

Zu einer Lösung von 351 mg (3.31 mmol) 18 in 5 ml Benzol wurden 60 mg (0.17 mmol) 59 gegeben. Innerhalb von 6 min waren die Signale von 18 vollständig verschwunden. Destillative Aufarbeitung bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr erbrachte 282 mg (80%) sehr luftempfindliches 42.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.38-1.75 (m; 2 H, 4-H₂), 1.83-2.19 (m; 4 H, 3-H₂, 5-H₂), 2.91-3.14 (m; 2 H, 8-H₂), 5.14 (t, J = 4 Hz; 1 H, 2-H), 5.80 (enges m; 1 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 23.44, 23.75, 24.44 (3 t; C-3, C-4, C-5), 37.01 (t; C-8), 109.37 (d; C-2), 125.91 (d; C-7), 141.36 (s; C-1), 148.72 (s; C-6).

4.1.3 Umsetzung mit 60

Gab man zu einer Lösung von 314 mg (2.96 mmol) 18 in 4 ml Benzol 83 mg (0.17 mmol) 60, so isolierte man nach 12 h Reaktionszeit 97 mg (31%) 42.

Bei Zusatz von 33 mg (0.06 mmol) 60 zu 312 mg (2.94 mmol) in 4 ml Benzol wurden 69 mg (21%) 42 isoliert, die mit kleinen Mengen einer unbekannten Verbindung verunreinigt waren.

4.1.4 Umsetzung mit 61

Zu einer Lösung von 366 mg (3.45 mmol) 18 in 5 ml Benzol wurden 24 mg (0.07 mmol) 61 gegeben. Destillative Aufarbeitung erbrachte 70 mg (19%) 42, das mit kleinen Mengen zwei weiterer Verbindungen verunreinigt war. Die analytischen Daten des Destillationsrückstandes, der sich bei 60°C Badtemp. zersetzte, deuteten auf 58a oder 58b als

viertes Reaktionsprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.95\text{--}2.20$ (m; 12 H), $2.73\text{--}3.05$ (m; 6 H), 5.34 (enges m; 2 H).

MS (70 eV): $m/e = 212$ (M^+ , 70%), 107 (35), 105 (37), 91 (100), 79 (88).

4.1.5 Umsetzung mit AlCl_3

Setzte man im NMR-Rohr einer Lösung von 18 in C_6D_6 bei 0°C einige Körnchen AlCl_3 zu, so erfolgte spontane Polymerisation des Röhrcheninhalts.

4.1.6 Umsetzung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Fügte man einer Lösung von 18 in C_6D_6 unter Eiskühlung einen Tropfen Bortrifluorid-Etherat hinzu, so polymerisierte der Inhalt sofort.

4.2 Elektrophile Additionen

4.2.1 exo-7-Methoxybicyclo[4.2.0]oct-1-en (36d)

Man löste 436 mg (4.11 mmol) 18 in 10 ml Methanol und gab bei -78°C 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Der Ansatz wurde 14 h bei Raumtemp. gerührt, mit 10 ml Ether verdünnt und die Säure durch Ausschütteln mit NaHCO_3 -Lösung entfernt. Man trocknete die organische Phase über MgSO_4 , entfernte das Lösungsmittel im Vak. und kondensierte bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr aus dem Rückstand 230 mg (41%) 36d in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15\text{--}2.21$ (m; 6-H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), $2.53\text{--}2.89$ (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 3.27 (s; 3 H, CH_3), 3.40 (q, J = 7 Hz; 1 H, 7-H), 5.40 (enges m; 1 H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21.08, 25.05, 26.84 (3 t; C-3, C-4, C-5), 39.62 (t; C-8), 49.80 (d; C-6), 55.94 (q; CH_3), 78.84 (d; C-7), 116.52 (d; C-2), 131.88 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 138 (M^+ , 23%), 123 (14), 106 (79), 93 (100), 91 (82), 81.6 (m^* , 106 $\rightarrow$ 93), 79 (77), 67 (20).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$: Ber. 138.104 Gef. 138.107 (HRMS)

4.2.2 exo-7-Acetoxycyclo[4.2.0]oct-1-en (36e)

Auf 3 ml Eisessig in einem auf -78°C gekühlten Schlenk-
kolben wurden 580 mg (5.46 mmol) 18 aufkondensiert. Man
ließ auf Raumtemp. auftauen und 60 min rühren; hierbei ver-
färbte sich der Ansatz violett. Es wurden 10 ml Pentan hin-
zugefügt und überschüssige Säure mit NaHCO_3 -Lösung ent-
fernt. Kurzwegdestillation des Rohproduktes ergab bei 30°C
(Bad)/ 10^{-3} Torr 293 mg (32%) 36e als angenehm riechende,
farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.14-2.12 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2),
2.04 (s; 3 H, CH_3), 2.53-3.02 (m; 3 H, 6-H, 8- H_2), 4.44
(q, J = 6 Hz; 1 H, 7-H), 5.42 (enges m; 1 H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.87, 24.96, 26.23 (3 t; C-3, C-4,
C-5), 20.93 (q; CH_3), 39.98 (t; C-8), 49.89 (d; C-6),
71.72 (d; C-7), 117.28 (d; C-2), 131.61 (s; C-1), 170.50
(s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 166 (M^+ , 10%), 151 (1), 138 (2), 124
(6), 123 (6), 107 (7), 106 (7), 95 (31), 91 (21), 79 (33),
67 (7), 43 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.24) Ber. C 72.24 H 8.93

Gef. C 72.75 H 8.51

Ber. 166.099 Gef. 166.099 (HRMS)

4.2.3 Bis(endo-7-acetoxycyclo[4.2.0]oct-1-en-7-yl)quecksilber (36f)

Zu einer Lösung von 501 mg (4.72 mmol) 18 in 10 ml Ether gab man bei -78°C 1.72 g (5.40 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Man ließ die Suspension auftauen und rührte sie 16 h bei Raumtemp. Es wurde von nicht verbrauchtem $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ abfiltriert und gut mit CHCl_3 nachgewaschen. Man entfernte die Lösungsmittel im Vak., kristallisierte den Rückstand aus Pentan um und erhielt 161 mg (16%) 36f als lange weiße Nadeln, die bei 98°C unter Zersetzung schmolzen.

IR (KBr): 1707, 1263 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.13-1.95 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.00 (s; 3 H, CH_3), 2.85-3.13 (m; 3 H, 6-H, 8- H_2), 5.48 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.11, 25.05, 28.93 (3 t; C-3, C-4, C-5), 21.41 (q; CH_3), 45.95 (t; C-8), 55.82 (d; C-6), 106.74 (s; C-7), 117.52 (d; C-2), 132.61 (s; C-1), 171.68 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 532 (M^+ (Hg-Isotopenmuster), <1%), 430 (1), 402 (1), 375.8 (m^* , 430 $\rightarrow$ 402), 347.6 (m^* , 532 $\rightarrow$ 430), 202 (3), 166 (9), 165 (9), 123 (14), 105 (11), 95 (13), 94 (14), 79 (14), 66.42 (m^* , 166 $\rightarrow$ 105), 43 (100).

4.2.4 Umsetzung von 18 mit wäßriger HI

Man suspendierte in einer Lösung von 556 mg (5.24 mmol) 18 in 7 ml Acetonitril 1.57 g (10.47 mmol) NaI und tropfte bei -10°C 2.78 ml (5.56 mmol) 2 N H_2SO_4 hinzu. Der hellbraune Kolbeninhalt wurde 3 h bei Raumtemp gerührt und dann vorsichtig mit NaHCO_3 -Lösung versetzt. Das Acetonitril wurde im Vak. weitgehend entfernt und der halbfeste Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen. Man schüttelte mit Wasser aus, trocknete die organische Phase über MgSO_4 und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Aus dem Rückstand kondensierte man bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 484 mg eines 3:1-Ge-

misches aus 7-Iodbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36g, 27%) und 7-Hydroxybicyclo[4.2.0]oct-1-en (36h, 17%) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Eine vollständige destillative Trennung der beiden Verbindungen gelang nicht.

36g: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.93-2.17 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.20-3.38 (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 3.74 (q, J = 7 Hz; 1 H, 7-H), 5.33 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.30 (d; C-7), 20.32, 24.72, 26.96 (3 t, C-3, C-4, C-5), 46.40 (t; C-8), 56.28 (d; C-6), 115.10 (d; C-2), 137.75 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 234 (M^+ , 2%), 107 (100), 91 (33), 79 (48), 77.4 (m^* , 107 $\rightarrow$ 91), 58.3 (m^* , 107 $\rightarrow$ 79).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{I}$: Ber. 233.99 Gef. 233.99 (HRMS)

36h: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.06-3.20 (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 3.79 (q, J = 7 Hz; 1 H, 7-H), 5.33 (enges m; 1 H, 2-H).

Den Protonen 3-H₂, 4-H₂ und 5-H₂ ist aus den Gemischspektren von 36g und 36h kein Signal mit Sicherheit zuzuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.90, 25.08, 26.14 (3 t; C-3, C-4, C-5), 42.83 (t; C-8), 52.34 (d; C-6), 71.18 (d; C-7), 116.37 (d; C-2), 131.33 (s; C-1).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$: Ber. 124.089 Gef. 124.089 (HRMS)

4.2.5 7-p-Toluolsulfonylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36i)

Zu einer Lösung von 535 mg (5.04 mmol) 18 in 5.5 ml CHCl_3 gab man unter Eiskühlung 958 mg (5.04 mmol) p-Toluolsulfonsäure-monhydrats $\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Es wurde von ungelöster Säure abfiltriert und die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Destillation des halbfesten Rückstandes (898 mg, 64% Rohausbeute) führte bei 100°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr zu seiner heftigen Zersetzung. Umkristallisierungsversuche aus Pentan oder Ether resultierten in der öligen Ausscheidung von 36i, das spektroskopisch praktisch sauber war.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95-2.19 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.41 (s; 3 H, CH_3), 2.64 (m; 3 H, 6-H, 8- H_2), 4.22 (q, J = 6 Hz; 1 H, 7-H), 5.40 (enges m; 1 H, 2-H), 7.50 (m (AABB'-System); 4 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.51, 24.81 25.66 (3 t; C-3, C-4, C-5), 21.57 (q; CH_3), 40.50 (t; C-8), 50.22 (d; C-6), 76.36 (d; C-7), 118.40 (d; C-2), 133.88 (s; C-1), 127.82, 129.76 (2 d; Aromaten-C), 129.36, 144.69 (s; Aromaten-C).
MS (20 eV): m/e = 278 (M^+ , 1%), 123 (100), 107 (17), 95 (61), 91 (18), 79 (56), 77.4 (m^* , 107 $\rightarrow$ 91), 67 (11), 58.3 (m^* , 107 $\rightarrow$ 79), 50.7 (m^* , 123 $\rightarrow$ 79), 47.3 (m^* , 95 $\rightarrow$ 67).

4.2.6 Bis(bicyclo[4.2.0]oct-1-en-7-yl)sulfat (63)

Zu einer Lösung von 353 mg (3.32 mmol) 18 in 4 ml Ether tropfte man bei -78°C 0.5 ml konzentrierte Schwefelsäure. Man ließ den Ansatz auf Raumtemp. kommen, verdünnte mit 5 ml Ether, entfernte den Säureüberschuß mit NaHCO_3 -Lösung und filtrierte von unlöslichen Bestandteilen ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein brauner, öliges Rückstand von 63 (344 mg, 33% Rohausbeute), der sich beim Versuch der destillativen Reinigung bei 70°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr heftig zersetzte. Umkristallisieren aus Pentan, Ether oder CHCl_3 führte zur öligen Abscheidung von 63.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10-2.23 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.83-3.16 (m; 3 H, 6-H, 8- H_2), 4.41 (q, J = 7 Hz, 1 H, 7-H), 5.49 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.57, 24.93, 25.78 (3 t; C-3, C-4, C-5), 40.47 (t; C-8), 50.04, 50.10, (2 d; C-6), 78.48 (d; C-7), 119.01 (d; C-2), 128.67 (s; C-1).

MS (20 eV): m/e = 310 (M^+ , 1%), 294 (1), 187 (6), 107 (100), 91 (35), 79 (37), 77.4 (m^* , 107 $\rightarrow$ 91), 58.3 (m^* , 107 $\rightarrow$ 79).

4.2.7 7-endo-Acetyl-7-exo-brombicyclo[4.2.0] oct-1-en (36j)

Man erhitzte eine Lösung von 338 mg (3.18 mmol) 18 und 0.36 ml (4.77 mmol) Acetylbromid (AcBr) in 6 ml Cyclohexan auf 80°C. Nach 15 h Reaktionszeit hatte sich eine klare, gelbliche Lösung gebildet. Lösungsmittel und überschüssiges AcBr wurden im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand destillierte man in einer Kurzwegapparatur bei 50°C (Bad)/10⁻³ Torr 347 mg (48%) 36j.

IR (Film): 1711 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57-2.27 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.35 (s; 3 H, CH₃), 3.10-3.88 (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 5.32 (enges m; 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.72, 24.53, 24.69 (3 t; C-3, C-4, C-5), 27.71 (q; CH₃), 44.95 (t; C-8), 57.22 (d; C-6), 61.27 (s; C-7), 117.34 (d; C-2), 132.85 (s; C-1), 200.42 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 228 (M⁺, 7%), 215 (3), 149 (21), 107 (100), 91 (69), 79 (95), 43 (100), 58.3 (m⁺, 107→79).

C₁₀H₁₃⁷⁹Br: Ber. 228.015 Gef. 228.010 (HRMS)

5 Reaktionen von 18 mit Nucleophilen

5.1 Umsetzung mit BuLi in Hexan

Zu einer Lösung von 497 mg (4.68 mmol) 18 in 5 ml Hexan wurden bei -78°C 5.62 mmol BuLi in 5 ml Hexan zuge- tropft. Man entfernte das Kühlbad und ließ den Ansatz auf Raumtemp. kommen; hierbei begann sich die klare Lösung ein- zutrüben und ein weißer Festkörper fiel aus. Man ließ die Mischung 15 h bei Raumtemp. rühren und arbeitete wäßrig auf. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und im Hoch- vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (383 mg). Nach- dem vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, kondensierte man aus dem Rückstand bei 0°C/

10^{-3} Torr 11 mg (2%) 18 in einen auf -78°C gekühlten Schlenk Kolben. Weitere Destillation ergab bei 40°C (Bad) / 10^{-3} Torr 103 mg (16%) 1-n-Butyltricyclo-[4.2.0.0^{2,7}]octan (38d) als klare, farblose Flüssigkeit.

Tropfte man bei 0°C zu 343 mg (3.32 mmol) 18 3.88 mmol BuLi in 3 ml Hexan, so erfolgte eine heftige, exotherme Reaktion. Aufarbeitung, wie sie oben beschrieben ist, erbrachte 294 mg des unlöslichen Festkörpers und 17 mg (3%) 38d.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.78-1.63 (m; 15 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, Butyl-H), 1.36 (s; 2 H, 8-H₂), 2.16 (enges m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.29 (s; 1 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.12 (q; CH₃), 18.78. 21.35 (3 t; C-3, C-4, C-5), 23.05, 26.96, 28.08 (3 t; Butyl-CH₂), 30.47 (d; C-7), 45.83 (t; C-8), 47.52 (s; C-1), 55.67 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 164 (M^+ , 5%), 149 (5), 135 (25), 122 (30), 107 (78), 91 (39), 79 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ (164.32) Ber. C 87.71 H 12.29

Gef. C 87.51 H 12.44

Ber. 164.157

Gef. 164.156 (HRMS)

5.2 Umsetzung mit BuLi in Ether

Zu einer Lösung von 511 mg (4.81 mmol) 18 in 6 ml Ether tropfte man bei -78°C 5.78 mmol BuLi in 5 ml Ether hinzu. Reaktionsführung und Aufarbeitung, wie sie unter 5.1 beschrieben sind, lieferten neben Polymerem und 106 mg (13%) 38d 24 mg (3%) 38g (siehe Kap.6.1).

Erfolgte die Aufarbeitung mit D_2O , so schwankte der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Deuterierungsgrad zwischen 10% und 35%.

5.3 Umsetzung mit MeLi

Zu einer Lösung von 416 mg (3.92 mmol) 18 in 5 ml Ether tropfte man bei -78° 4.70 mmol LiBr-haltiges MeLi in 5 ml Ether zu. Die Aufarbeitung erbrachte nach 15 h Reaktionszeit 379 mg (91%) 18.

Verwendete man salzfreies MeLi, so wurde 18 zu 92% isoliert.

5.4 Reaktion mit Natriummethylat

Man löste 216 mg (9.42 mmol) Natrium in 3.5 ml Methanol, kühlte auf -78°C ab und kondensierte 398 mg (3.75 mmol) 18 in den Reaktionskolben. Die klare Lösung wurde für 14 h auf 70°C erhitzt. Hierbei fiel ein weißer Festkörper aus. Man ließ die Suspension abkühlen, setzte 10 ml Ether dazu und arbeitete wäßrig auf. Nach Abtrennung von den unlöslichen Bestandteilen kondensierte man bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr aus dem Rohprodukt 66 mg eines Gemisches, das aus 18 (9%) und 36d (9%) (siehe Kap.4.2.1) bestand, in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

5.5 Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4)

Zu einer Lösung von 413 mg (3.89 mmol) 18 in 5 ml Ether wurden 177 mg (4.67 mmol) LiAlH_4 zugesetzt. Man ließ den Ansatz 6 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte ihn dann unter Eiskühlung mit wenig Wasser. Nach Abtrennung von den Aluminiumsalzen und der Trocknung über MgSO_4 wurde der Ether über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne weitgehend abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste entfernte man bei $0^{\circ}\text{C}/14$ Torr und kondensierte aus dem Rückstand bei $0^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 203 mg (48%) Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38f) in einen auf 78°C gekühlten Schlenkkolben. Weitere Destillation lieferte bei einer Badtemp von 45°C 20 mg (4%) 1-Hydroxytricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38h) als klare

Flüssigkeit.

Bei Aufarbeitung mit D_2O schwankte der 1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Deuterierungsgrad der 1-Position zwischen 39% und 52%.

Bei Verwendung von entgastem Wasser unterblieb die Bildung von 38h.

38f: IR (Film): 2927, 2854, 1465, 1457, 1380, 1332, 1200, 1124, 1026 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.44-1.81 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.49 (s; 2 H, 8- H_2), 2.29 (s; 2 H, 1-H, 7-H), 2.43 (mc; 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 19.32 (t; C-4), 21.63 (t; C-3, C-5), 36.62 (d, $J(^{13}C-^1H)$ = 161 Hz; C-1, C-7), 44.19 (t, $J(^{13}C-^1H)$ = 143 Hz; C-8), 57.25 (d, $J(^{13}C-^1H)$ = 147 Hz; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 107 (M^+ -1, 6%), 93 (61), 84 (36), 79 (100), 67 (43), 41 (54), 39 (50).

C_8H_{12} (108.20) Ber. C 88.80 H 11.20

Gef. C 80.08 H 11.20

Ber. 107.086 Gef. 107.083 (HRMS)

38h: IR (Film): 3313, 2929, 2854, 1275, 1245 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.06-1.80 (m; 7 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , OH), 2.18 (s; 1 H, 7-H), 2.42 (mc; 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 18.57 (t; C-4), 20.48 (t; C-3, C-5), 22.35 (d; C-7), 49.52 (t; C-8), 58.91 (d; C-2, C-6), 65.94 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 124 (M^+ , 74%), 123 (100).

$C_8H_{12}O$: Ber. 124.089 Gef. 124.088 (HRMS)

5.6 Reduktion mit Lithium in Ethylamin

In einen auf $-50^\circ C$ gekühlten Dreihalskolben, versehen mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler ($-20^\circ C$) und Tropftrichter wurden 30 ml Ethylamin einkondensiert, die sich bei der Zugabe von 529 mg Lithium (76 mmol) tiefblau ver-

färbten. Man tropfte 910 mg (8.57 mmol) 18 hinzu und ließ den Ansatz 14 h bei Raumtemp. rückflußkochen. Danach wurde ungelöstes Metall mittels einer Pinzette herausgelesen und der Ansatz vorsichtig mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Nach Zusatz von 10 ml Ether ließ man das Amin abdampfen. Von der über MgSO_4 getrockneten Etherphase wurde das Lösungsmittel über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne weitgehend abdestilliert; letzte Reste zog man bei 0°C im Vakuum ab. Umkondensation bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erbrachte 580 mg (63%) 38f.

6 Addition freier Radikale

6.1 Bestrahlung von 18 in Ether

Eine Lösung von 698 mg (6.57 mmol) 18 in 30 ml Ether wurde 48 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Danach filtriert man von einem weißen, unlöslichen Festkörper ab (312 mg). Das Lösungsmittel wurde über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und hinterließ ein Rohprodukt, dessen Kurzwegdestillation vier Fraktionen ergab: $0^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr: 43 mg (6%) 18.

40°C (Bad)/ 10^{-3} Torr: 156 mg (13%) 1-(1-Ethoxyeth-1-yl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38g).

130°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr: 109 mg (12%) 1-(1-Ethoxyeth-1-yl)-7-(tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]oct-1-yl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (86b).

160°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr: 40 mg (5%) 1-(1-Ethoxyeth-1-yl)-7-[7-(tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]oct-1-yl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]oct-1-yl]tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (94).

38g: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.02 (d, J = 6 Hz; 3 H, CH_3), 1.17 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH_3), 1.30-1.75 (m; 7 H, 2-H (oder 6-H), 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.45 (breites s; 2 H, 8- H_2), 2.23-2.50 (m; 1 H, 6-H oder 2-H), 2.30 (s; 1 H, 7-H), 3.43 (q, J = 6 Hz, 1 H, $(\text{EtO})\text{CH}$), 3.45 (q, J = 6 Hz; 2 H, CH_2Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.75, 16.78 (2 q; CH_3), 18.60 (t; C-4), 21.57 (t; C-3, C-5), 30.53 (d; C-7), 42.89 (t; C-8),

49.80 (s; C-1), 54.94, 55.91 (2 d; C-2, C-6), 64.61 (t; OCH_2), 71.45 (d; OCHMe).

MS (70 eV): $m/e = 180$ (M^+ , 1%), 165 (4), 151 (2), 134 (27), 119 (44), 105 (36), 91 (53), 79 (55), 73 (62), 67 (25), 55 (22), 45 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}$ ($M^+ - \text{CH}_3$):

Ber. 165.128

Gef. 165.125 (HRMS)

B6b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.00$ (d, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3), 1.13 (t, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3), 1.27-2.41 (m; 18 H, 2-H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H, 8-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 8'-H₂), 2.18 (s; 1 H, 7'-H), 2.30 (mc; 2 H, 2-H, 6-H), 3.40 (q, $J = 6$ Hz; 1 H, $(\text{EtO})\text{CH}$), 3.43 (q, $J = 6$ Hz; 2 H, CH_2Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.72$, 16.87 (2 q; CH_3), 17.78, 18.69 (2 t; C-4, C-4'), 20.69, 22.35 (2 t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 31.47 (d; C-7'), 40.31, 45.04, 45.83 (3 s, C-1, C-7, C-1'), 44.37, 45.46 (2 t; C-8, C-8'), 55.19, 56.22 57.22 (3 d; C-2, C-6, C-2', C-6'), 64.55 (t; OCH_2), 71.51 (d; OCHMe).

MS (70 eV): $m/e = 286$ (M^+ , 1%), 271 (2), 257 (1), 140 (6), 213 (29), 131 (32), 107 (23), 105 (23), 91 (42), 73 (100), 45 (90).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}$ ($M^+ - \text{CH}_3$):

Ber. 271.206

Gef. 271.213 (HRMS)

94: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (d, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3), 1.05-1.85 (m; 25 H, 2-H (oder 6-H), 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 8-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 8'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂, 8''-H₂), 1.13 (t, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3), 1.85-2.35 (m; 6 H, 6-H (oder 2-H), 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H, 7''-H), 3.38 (q, $J = 6$ Hz; 1 H, $(\text{EtO})\text{CH}$), 3.42 (q, $J = 6$ Hz; 2 H, CH_2Me).

MS (70 eV): $m/e = 392$ (M^+ , 2%), 377 (1), 346 (2), 319 (15), 213 (15), 107 (55), 105 (39), 91 (82), 73 (100), 45 (87).

6.2 1-Phenylthiotricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (97a)

Zu einer Lösung von 314 mg (3.41 mmol) 20 in 4 ml Ether gab man 563 mg (5.11 mmol) Thiophenol und ließ 12 h bei Raumtemp. rühren. Nach Zugabe von 10 ml Ether wurde überschüssiges Thiol durch Ausschütteln mit 2 N NaOH entfernt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen worden war, lieferte die Kurzweg-Destillation bei 50°C/10⁻³ Torr 533 mg (77%) 97a.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.13 (s; 2 H, 7-H₂), 2.39 (s; 1 H, 6-H), 2.70 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 7.10-7.45 (m; 5 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.17 (t; C-3, C-4), 34.62 (d; C-6), 45.01 (t; C-7), 49.92 (s; C-1), 65.03 (d; C-2, C-5), 127.03, 128.61 (2 C), 133.12 (2 C) (3 d; Aromaten-C), 134.18 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 202 (M⁺, 35%), 135 (24), 110 (16), 93 (93), 92 (43), 91 (100), 77 (62), 65 (27).

C₁₃H₁₄S (202.33) Ber. C 77.16 H 6.99

Gef. C 76.20 H 6.80

Ber. 202.082

Gef. 202.083 (HRMS)

6.3 Konkurrenzversuch: Umsetzung von 18/20 mit Thiophenol

Zu einer Lösung von 65 mg (0.71 mmol) 20 und 119 mg (1.12 mmol) 18 in 1.0 ml C₆D₆ gab man bei 0°C mittels einer Mikrospritze 29 µl (0.28 mmol) frisch destilliertes Thiophenol und ließ den Ansatz 90 min bei Raumtemp. rühren. Die ¹H-NMR-Kontrolle zeigte, daß sich nach dieser Zeit alles Thiol umgesetzt hatte. Es wurde alles bei 0°C/10⁻³ Torr Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenk Kolben kondensiert. Dem Rückstand wurden 10 µl CH₂Cl₂ als Integrationsstandard zugesetzt. Die spektroskopische Ausbeutebestimmung erfolgte durch Integration der Signale von 7-H in 38j und von 7-H₂ in 97a.

Die Ausbeute an 38j betrug 0.15 mmol, die an 97a 0.09 mmol). Die Konkurrenzkonstante wurde nach der Formel¹⁴⁰⁾

$$K = \log([20]_e/[20]_a) : \log([18]_e/[18]_a)$$

berechnet. Hierbei bezeichnet der Index a die Anfangskonzentration, bzw. der Index e die Konzentration der Propellane am Ende des Experimentes. Für die Konkurrenzkonstante K ergab sich der Wert 0.9.

6.4 1-Tri(n-butyl)stannyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38k)

Einer Lösung von 351 mg (3.31 mmol) 18 in 4 ml Ether wurden 1.92 g (6.61 mmol) Tributylzinnhydrid zugesetzt. Man ließ den Ansatz 12 h bei Raumtemp. rühren, zog das Lösungsmittel im Vakuum ab und unterzog den Rückstand in einer Kurzweg-Apparatur einer Destillation bei 10⁻³ Torr. Als erste Fraktion fiel bis zu einer Badtemp. von 50°C überschüssiges Zinnhydrid an. Zwischen 60°C und 100°C gingen 945 mg (72%) 38k als farblose Flüssigkeit über.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.68-1.94 (m; 33 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, Butyl-H), 1.60 (s; 2 H, 8-H₂), 2.52 (mc; 2 H, 2-H, 6-H), 2.69 (s; 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.09 (t, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 313 Hz; C-1), 13.78 (q; C-4'), 19.26 (t; C-4), 24.47 (t; C-3, C-5), 27.65, 29.56 (2 t; C-2', C-3'), 40.19 (d, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 129 Hz; C-7), 41.50 (s, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 281 Hz; C-1), 48.98 (t; C-8), 62.27 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 398 (M⁺, 1%), 341 (10), 313 (18), 235 (32), 179 (30), 177 (30), 121 (21), 119 (18), 107 (16), 105 (15), 91 (53), 79 (100).

C ₂₀ H ₃₈ Sn (397.27)	Ber. C 60.46	H 9.66
	Gef. C 59.85	H 9.70

6.5 Triphenylstannyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38v)

Man gab im NMR-Rohr zu einer Lösung von 18 in C₆D₆ einige Kristalle Triphenylzinnhydrid. Nach 24 h waren im ¹H-NMR Spektrum die Signale von 18 verschwunden; stattdessen waren die von 38v sichtbar geworden.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.25-1.88 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.95 (s; 2 H, 8-H₂), 2.73 (s; 1 H, 7-H), 2.83 (mc; 2 H, 2-H, 6-H), 6.98-7.88 (m; 15 H, Aromaten-H).

6.6 endo-1-Tri(n-butyl)stannylbicyclo[3.1.1]heptan (99)

Eine Lösung von 462 mg (4.91 mmol) 17a, 1.43 g (4.19 mmol) Tributylzinnhydrid und 52 mg Azoisobutyronitril (AIBN) in 3.5 ml Benzol wurde für 17 h auf 80°C erhitzt. Aufarbeitung, wie sie in Kap.6.4 beschrieben ist, erbrachte 1.49 g (80%) 99 als farblose Flüssigkeit, die bei 85°C (Bad)/10⁻³ Torr überging.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.71-1.06 (m; 10 H, 1-H, CH₃), 1.07-2.28 (m; 16 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H₂, Butyl-CH₂), 2.29-2.59 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.51 (t, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 302 Hz; C-1), 13.75 (q; CH₃), 15.87 (t; C-4), 23.68, 29.62 (2 t; C-2', C-3'), 29.80 (t; C-3, C-5), 35.95 (t, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 110 Hz; C-7), 38.38 (d, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 336 Hz; C-1), 39.95 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 386 (M⁺, 1%), 329 (21), 291 (10), 269 (100), 213 (20), 177 (37), 121 (21), 95 (19), 57 (45).

C₁₉H₃₈Sn (385.26) Ber. C 59.23 H 9.96

Gef. C 58.28 H 10.03

C₁₉H₃₈¹²⁰Sn: Ber. 386.20 Gef. 386.20 (HRMS)

6.7 Konkurrenzversuch: Umsetzung von 17a/18 mit Tributylzinnhydrid (Bu_3SnH)

Eine Lösung von 201 mg (1.89 mmol) 18, 183 mg (1.94 mmol) 17a und 548 mg (1.88 mmol) Bu_3SnH in 4 ml C_6D_6 wurde auf 80°C erhitzt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen und der Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 48 h war kein Hydrid mehr nachweisbar; als neue Signale waren nur die von 38k hinzugekommen. Aufarbeitung, wie sie in Kap. 6.4 beschrieben wurde, erbrachte 539 mg (72%) 38k als einziges Produkt.

6.8 Tri(n-butyl)stannyl[3.2.0.0^{2,6}]heptan (97b).

Eine Lösung von 180 mg (1.95 mmol) und 1.14 mg (3.91 mmol) Bu_3SnH wurde 50 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung, wie sie in Kap. 6.4 beschrieben wurde, erbrachte zwischen 80°C und 100°C (Bad)/ 10^{-3} Torr 602 mg (80%) 97b.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.65–2.06 (m; 27 H, Butyl-H), 1.65 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.80 (s; 2 H, 7- H_2), 2.54 (s; 1 H, 6-H), 2.80 (s; 2 H, 2-H, 5-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 8.78 (t; C-1'), 13.72 (q; CH_3), 27.50, 29.41 (2 t; C-2', C-3'), 28.93 (t; C-3, C-4), 42.10 (t; C-7), 42.71 (s; C-1), 67.82 (d; C-2, C-5).

MS (70 eV): m/e = 327 (42), 313 (100), 291 (16), 269 (73), 213 (21), 199 (27), 177 (58), 155 (13), 121 (42), 91 (32).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}^{120}\text{Sn}$ ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$):

Ber. 327.113

Gef. 327.115 (HRMS)

6.9 1-Benzoyl-7-hydroxybenzyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]- octan (38m)

Man erhitzte eine Lösung von 515 mg (4.85 mmol) 18 und 50 mg Dibenzoylperoxid in 5 ml Benzaldehyd 24 h auf 70°C . Destillative Aufarbeitung bei 2×10^{-5} Torr lieferte zwei

Fraktionen:

20°C: Benzaldehyd

60°C - 80°C (Bad): 32 mg weiße Kristalle (38l?)

Der Destillationsrückstand, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch 38m (1.16 g, 75% Rohausbeute) enthielt, zersetzte sich bei einer Badtemp. von 170°C. Versuche der Umkristallisation aus Ether oder Pentan führten stets zur öligen Abscheidung des Produktes.

38m: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.06-2.15 (m; 7 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 8-H), 2.38-2.65 (m; 2 H, 2-H oder 6-H, 8-H), 2.86 (d, J = 4 Hz; 1 H, OH), 2.90-3.14 (m; 1 H, 6-H oder 2-H), 4.85 (d, J = 4 Hz; 1 H, Benzyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.93 (t; C-4), 20.32 (t; C-3, C-5), 46.43, 46.92 (2 s; C-1, C-7), 48.95 (t; C-8), 57.13, 58.31 (2 d; C-2, C-6), 70.63 (d; Benzyl-C), 125.91 (2 C), 127.43, 128.27 (2 C), 128.36 (2 C), 128.52 (2 C), 132.67 (6 d; Aromaten-C), 137.00, 141.51 (2 s; Aromaten-C), 198.57 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 318 (M^+ , 1%), 211 (12), 105 (100), 91 (25), 77 (48).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$: Ber. 318.162 Gef. 318.157 (HRMS)

6.10 1-Brom-7-p-toluolsulfonyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]-octan (38n)

496 mg (4.67 mmol) 18 wurden in 5 ml Ether gelöst und bei 0°C spatelspitzenweise mit Tosylbromid versetzt. Kurz nach vollendeter Zugabe erstarrte der Kolbeninhalt und wurde durch Zusatz von weiteren 5 ml Ether wieder in Lösung gebracht. Man erwärmte für 20 min auf 40°C, ließ abkühlen und schüttelte mit 2 N NaOH und Wasser aus. Die Etherphase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum hinterblieb ein weißer, kristalliner Rückstand, der, aus Ether umkristallisiert, 1.03 (65%) 38n ergab, das bei 124-125°C schmolz.

IR (KBr): 2942, 1312, 1146, 667, 598 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.43-2.00 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.04 (s; 2 H, 8- H_2), 2.37 (s; 3 H, CH_3), 3.08 (enges m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.45 (AABB'-System; 4 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.21 (t; C-4), 19.11 (t; C-3, C-5), 21.57 (q; CH_3), 42.47, 54.43 (2 s; C-1, C-7), 55.22 (t; C-8), 64.91 (d; C-2, C-6), 128.00, 129.88 (2 d; Aromaten-C), 134.91, 144.90 (2 s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 340 (M^+ , 6%), 261 (89), 185 (18), 155 (9), 139 (36), 105 (100), 91 (53), 79 (34), 77 (30), 65 (21), 59.4 (m^* , 105 $\rightarrow$ 79).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}_2\text{S}$ (341.31)	Ber.	C 52.78	H 5.03
	Gef.	C 52.81	H 5.00

6.11 18 und Tetrachlorkohlenstoff

Auf 930 mg (8.76 mmol) 18 wurden 5 ml CCl_4 aufkondensiert. Man ließ 25 h bei Raumtemp. rühren, zog überschüssiges CCl_4 im Vakuum ab und erhielt bei 60 $^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-3} Torr 1.23 g (54%) 1-Chlor-7-trichlormethyltricyclo[4.2.0.0 2,7]octan (38o) als farblose Flüssigkeit, die um 0 $^\circ\text{C}$ herum erstarrte. Destillation des Rückstandes lieferte bis 120 $^\circ\text{C}$ (Bad)/ 2×10^{-6} Torr 143 mg (4%) 1-Chlor-7-(7-trichlormethyltricyclo[4.2.0.0 2,7]oct-1-yl)tricyclo[4.2.0.0 2,7]octan (86c).

38o: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.49-2.23 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.19 (s; 2 H, 8- H_2), 2.89 (mc; 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.33 (t; C-4), 18.33 (C-3, C-5), 51.25, 51.40 (2 s; C-1, C-7), 55.04 (t; C-8), 62.06 (d; C-2, C-6), 96.08 (s; CCl_3).

MS (70 eV): m/e = 258 (M^+ , <1%), 223 (15), 187 (76), 161 (100), 151 (33), 121.9 (m^* , 187 $\rightarrow$ 151), 91 (37).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$):

Ber. 222.985	Gef. 222.982	(HRMS)
--------------	--------------	--------

86c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.39-2.31 (m; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 ,

5-H_2 , 3^1-H_2 , 4^1-H_2 , 5^1-H_2 , 1.70, 1.88 (2 s, je 2 H, 8-H_2 , 8^1-H_2), 2.51, 2.58 (2 mc; je 2 H, 2-H, 6-H, 2^1-H , 6^1-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.39, 16.90 (2 t; C-4, C-4'), 19.17, 19.75 (2 t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 37.56, 38.50 (2 s; C-7, C-7'), 48.43 (t; C-8), 52.04, 52.46 (2 s; C-1, C-1'), 54.10 (t; C-8'), 57.52, 62.76 (d; C-2, C-6, C-2', C-6'), 97.92 (s; CCl_3).

MS (70 eV): m/e = 366 (M^+ , 1%), 329 (4), 293 (14), 91 (100), 79 (98), 77 (98).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$):

Ber. 329.063

Gef. 329.064 (HRMS)

6.12 1-Chlor-6-trichlormethyltricyclo[3.2.0.0^{2,6}]-heptan (96c)

Eine Lösung von 337 mg (3.66 mmol) 20 in 3 ml CCl_4 wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt. Destillative Aufarbeitung erbrachte bei 40°C (Bad)/10⁻³ Torr 532 mg (59%) 96c.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.49-2.08 (m; 4 H, 3-H_2 , 4-H_2), 2.65 (s; 2 H, 7-H_2), 3.00 (s; 2 H, 2-H, 5-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 24.84 (t; C-3, C-4), 49.64 (t; C-7), 53.22, 53.55 (2 s; C-1, C-6), 68.18 (d; C-2, C-5), 96.02 (s; CCl_3).

MS (70 eV): m/e = 246, 244 (M^+ , <1%), 209 (6), 173 (10), 143.2 (m^+ , $209 \rightarrow 173$), 139 (5), 137 (7), 127 (3), 108.5 (m^+ , $173 \rightarrow 137$), 91 (100).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4$ (245.96)

Ber. C 39.06 H 3.29

Gef. C 39.25 H 3.31

$\text{C}_8\text{H}_8^{35}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$):

Ber. 208.969

Gef. 208.965 (HRMS)

6.13 1-Brom-7-chlormethyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38p)

6.13.1 Umsetzung von 18 und Bromchlormethan/
Azoisobutyronitril

Man erhitzte eine Lösung von 553 mg (5.21 mmol) 18, 4.5 ml Bromchlormethan (CH_2BrCl) und 42 mg AIBN für 15 h auf 80°C . Nach Abziehen von überschüssigem BrCH_2Cl im Vakuum erbrachte die Kurzwegdestillation des gelben Rückstandes bei 38°C (Bad)/ 10^{-3} Torr 762 mg (62%) 38p in Form farbloser Kristalle, die bei etwa 10°C schmolzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57\text{--}1.87$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.03 (s; 2 H, 8- H_2), 2.64 (mc; 2 H, 2-H, 6-H), 3.59 (s; 2 H, CH_2Cl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.24$ (t; C-4), 19.57 (t; C-3, C-5), 41.83 (t; CH_2Cl), 42.71, 43.59 (2 s; C-1, C-7), 54.46 (t; C-8), 62.06 (C-2, C-6).

MS (70 eV): $m/e = 234$ (M^+ , 2%), 199 (5), 155 (34), 119 (80), 91 (100), 79 (46), 69.6 (m^+ , $119 \rightarrow 91$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$:

Ber. 233.98

Gef. 233.98 (HRMS)

6.13.2 Umsetzung von 18 mit CH_2BrCl /BuLi

Zu einer Lösung von 402 mg (3.79 mmol) 18 in 3 ml Pentan wurden bei -30°C nacheinander 0.49 ml (7.57 mmol) Bromchlormethan in 2 ml Pentan und 3.79 ml BuLi in 3 ml Hexan zugetropft. Man ließ die weiße Suspension 1 h bei Raumtemp. rühren und arbeitete wäbrig auf. Bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr kondensierte man 130 mg (29% Rohausbeute) 7-Methylenbicyclo[4.2.0]oct-1-en (102), das sich von einer olefinischen Verunreinigung destillativ nicht abtrennen ließ, in einen auf -78°C gekühlten Schlenk Kolben. Destillation des Rückstandes ergab bei 40°C (Bad)/ 10^{-3} Torr 278 mg (31%) 38p.

102: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.85-2.22 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.07-3.45 (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 4.75 (enges m; 2 H, =CH₂), 5.35 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.96, 25.14, 26.32 (3 t; C-3, C-4, C-5), 41.50 (t; C-8), 49.77 (d; C-6), 102.56 (t; CH₂), 114.43 (d; C-2), 136.30 (s; C-1), 150.26 (s; C-7).

C_7H_{12} : Ber. 120.094 Gef. 120.095 (HRMS)

6.14 Umsetzung von 18 mit Methyljodid

Eine Lösung von 371 mg (3.49 mmol) 18 in 3.5 ml Methyljodid wurde 20 h auf 43°C erhitzt. Man zog überschüssiges MeI im Vakuum ab und isolierte aus dem Rückstand bei 40°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr 217 mg (25%) 38a (siehe Kap.2.1.4.2).

In drei weiteren Ansätzen von etwa gleicher Größenordnung wurde ein Gemisch aus exo-7-Iod-endo-7-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36k), 36g und 102 isoliert. Eine vollständige destillative Trennung der drei Komponenten gelang nicht. Bei 10°C/ 10^{-3} Torr ging ein Gemisch über, in dem 36g und 102 stark angereichert waren; der Rückstand bestand aus 36g und 36k. Eine spektroskopische Ausbeutestimmung der Einzelkomponenten war auf Grund von starken Signalüberlappungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht möglich.

36k: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.63-2.03 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.74 (s; 3 H, CH₃), 2.60 (d mit Feinstruktur, J = 14 Hz; 1 H, 8-H(endo)), 3.49 (m; 1 H, 6-H), 3.58 (d mit Feinstruktur, J = 14 Hz; 1 H, 8-H(exo)), 5.11 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 20.38, 21.63, 25.05 (3 t; C-3, C-4, C-5), 29.29 (q; CH₃), 33.47 (s; C-7), 54.64 (t; C-8), 60.15 (d; C-6), 116.70 (d; C-2), 137.30 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 248 (M⁺, 2%), 121 (38), 107 (100), 91 (47), 79 (67).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{I}$: Ber. 248.01 Gef. 247.98 (HRMS)

6.15 endo-7-Ethyl-exo-7-iodobicyclo[4.2.0]oct-1-en (361)

454 mg (4.28 mmol) 18 wurden in 4 ml Ethyliodid 17 h auf 50°C erhitzt. Destillative Aufarbeitung der klaren, gelben Lösung erbrachte 379 mg (35%) 361, das mit 36g unreinigt war.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93-2.21 (m; 8 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, CH₂Me), 1.03 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 2.78-3.58 (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 5.30 (enges m; 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.39 (q; CH₃), 12.90, 21.90, 24.93 (3 t; C-3, C-4, C-5), 24.93 (s; C-7), 31.89 (t; CH₂Me), 51.86 (t; C-8), 60.67 (d; C-6), 116.19 (d; C-2), 138.00 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 262 (M⁺, 1%), 135 (37), 107 (100), 91 (65), 79 (83).

C₁₀H₁₅I: Ber. 262.022 Gef. 262.022 (HRMS)

6.16 1-Brom-7-t-butyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (38s)

Man löste 274 mg (2.58 mmol) 18 in 3 ml tert.-Butylbromid und erhitze auf 40°C. Die spektroskopische Kontrolle nach 16 h zeigte, daß 18 nicht reagiert hatte. Es wurden 23 mg Dibenzoylperoxid zugesetzt und weitere 16 h auf 65°C erhitzt. Die destillative Aufarbeitung der klaren Lösung erbrachte bei 55°C (Bad)/10⁻³ Torr 231 mg (36%) 38s als klare Flüssigkeit, die bei etwa 10°C kristallin erstarrte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (s; 9 H, t-Bu), 1.53-1.83 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.82 (s; 2 H, 8-H₂), 2.53 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.42 (t; C-4), 19.78 (t; C-3, C-5), 28.08 (q; CH₃), 32.56 (CMe₃), 44.59, 50.28 (2 s, C-1, C-7), 53.19 (t; C-8), 61.58 (d; C-2, C-6).

MS (70 eV): m/e = 242 (M⁺, 1%), 227 (1), 162 (28), 147 (100), 119 (38), 105 (38), 91 (42), 79 (23).

$C_{12}H_{19}Br$ (243.23)	Ber. C 59.25	H 7.89
	Gef. C 60.34	H 7.81
$C_{12}H_{19}^{79}Br$: Ber. 242.067	Gef. 242.069	(HRMS)

6.17 18 und 1,9-Dibromnonan

Eine Lösung von 406 mg (3.82 mmol) 18 und 2.3 ml 1,9-Dibromnonan in 4 ml Cyclohexan wurde 15 h auf 55°C erhitzt. Die NMR-Kontrolle zeigte, daß keine Reaktion eingetreten war. Nun fügte man der Lösung 40 mg AIBN zu und erhitzte sie weitere 15 h auf 80°C. Im 1H -NMR-Spektrum des gelben Rohproduktes waren die Signale von 18 verschwunden, neue waren nicht zu sehen. Destillative Aufarbeitung bis 170°C/2x10⁻⁶ Torr lieferte außer Dibromnonan keine definierte Verbindung.

6.18 Umsetzungen von 18 mit Benzylbromid

6.18.1 Unter Zusatz von AIBN

Eine Lösung von 292 mg (2.75 mmol) 18, 0.33 ml Benzylbromid und 30 mg AIBN in 5.5 ml Cyclohexan wurde 15 h auf 80°C erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen worden war, entfernte man bis 50°C (Bad)/3x10⁻⁶ Torr überschüssiges Benzylbromid. Bei einer Badtemp von 80°C wurden 380 mg (50%) 7-Benzyl-1-bromtricyclo[4.2.0.0^{2,7}]-octan (38t) als farblose Flüssigkeit erhalten, die sich bei Raumtemp. langsam in endo-7-Benzyl-exo-7-brombicyclo[4.2.0]oct-1-en (36m) umlagerte.

38t: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.50-1.91 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.80 (s; 2 H, 8-H₂), 2.40 (enges m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.83 (s; 2 H, PhCH₂), 6.92-7.28 (m; 5 H, Aromaten-H).
 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 16.24 (t; C-4), 19.81 (t; C-3, C-5), 35.47 (t; PhCH₂), 43.13, 44.71 (2 s; C-1, C-7), 55.16 (t; C-8), 62.40 (d; C-2, C-6). Eine eindeutige Zuordnung

der Aromatensignale ist nicht möglich, da sich 38t während der Aufnahme des Spektrums teilweise in 36m umlagerte.

36m: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20-2.25 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.11 (s; 2 H, PhCH_2), 3.15-3.41 (m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 5.46 (enges m; 1 H, 2-H), 7.11-7.39 (m; 5 H; Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.54, 21.38, 25.02 (3 t; C-3, C-4, C-5), 41.67, 48.31 (2 t; PhCH_2 , C-8), 58.79 (d; C-6), 62.15 (s; C-7), 117.13 (d; C-2), 127.76, 128.36, 130.55 (3 d; Aromaten-C), 134.48, 137.42 (2 s; C-1, Aromaten-C).
MS (70 eV): m/e = 276 (M^+ , 3%), 196 (19), 107 (29), 105 (27), 91 (100), 79 (42), 65 (22).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}$ ($\text{M}^+ - \text{Br}$):

Ber. 196.125

Gef. 196.123 (HRMS)

6.18.2 Ohne Zusatz von AIBN

Eine Lösung von 231 mg (2.18 mmol) 18 und 2.6 ml (2.18 mmol) Benzylbromid wurde in 5 ml Cyclohexan 15 h auf 80°C erhitzt. Die NMR-Kontrolle zeigte, daß sich in diesem Zeitraum 18 nur teilweise umgesetzt hatte. Destillative Aufarbeitung, wie in Kap.6.18.1 beschrieben, erbrachte im Vorlauf Benzylbromid und 18; der Hauptlauf bestand aus 109 mg (18%) 38t.

6.18.3 Unter Zusatz von Diphenylpikrylhydrazyl (101)

Eine Lösung von 153 mg (1.44 mmol) 18, 0.17 ml (1.44 mmol) Benzylbromid und 20 mg Diphenylpikrylhydrazyl (101) in 3 ml Cyclohexan wurde 15 h auf 80°C erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches war keine Spur von 38t zu finden. Es wurden lediglich die Signale der Edukte identifiziert.

6.19 Konkurrenzversuch: Addition von Methyljodid in Gegenwart von Methyllithium

Eine Lösung von 103 mg (0.97 mmol) 18 und 413 mg (2.91 mmol) MeI in 1.5 ml Ether wurde auf 2 NMR-Röhrchen aufgeteilt. Sie wurden auf -196°C abgekühlt und im Hochvakuum zugeschmolzen, nachdem einem der Röhrchen ein Tropfen einer LiBr-haltigen, etherischen MeLi-Lösung (1.95N) zugesetzt worden war. Man ließ auf Raumtemp. kommen und beobachtete den Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch. In dem Röhrchen, dem MeLi beigelegt worden war, fiel langsam ein weißer Festkörper aus, während die Lösung im zweiten Rohr klar blieb. In beiden Röhrchen wurde für das Verschwinden der Signale von 18 gleich viel Zeit benötigt (5 d).

7 Reaktionen von Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octanen

7.1 Umsetzung von 38s mit tert.-Butyllithium

Zu einer Lösung von 536 mg (2.20 mmol) 38s in 5 ml Ether und 1 ml Hexan wurde bei -30°C eine Lösung von 4.84 mmol t-BuLi in 3 ml Pentan zugetropft. Man ließ 1 h bei Raumtemp. rühren, wobei sich eine klare, tiefrote Lösung bildete. Die wäßrige Aufarbeitung lieferte ein gelbliches Rohprodukt, aus dem man bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 140 mg (62%, bezogen auf umgesetztes Edukt) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage kondensierte. Aus dem Rückstand gingen bei einer Badtemp. von 60°C 202 mg (38%) 38s²⁹⁾ über.

7.2 Reaktion von 38p mit t-BuLi

Zu einer Lösung von 400 mg (1.70 mmol) 38p in 5 ml Pentan/Ether (1:1) wurden bei -30°C innerhalb von 15 min 4.25 mmol t-BuLi in 2.5 ml Pentan zugetropft, wobei sich eine gelbe Suspension bildete. Man ließ 1 h bei Raumtemp.

rühren und arbeitete, wie in Kap.7.1 beschrieben, auf. Die Destillation lieferte bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, als dessen Hauptkomponente im ^1H -NMR-Spektrum 102 identifiziert wurde.

7.3 Umsetzung von 38k mit BuLi

Man tropfte zu einer Lösung von 400 mg (1.01 mmol) 38k in 1.5 ml Ether unter Eiskühlung 1.10 mmol BuLi in 1 ml Ether. Nach 14 h Reaktionszeit bei Raumtemp. wurde wäßrig aufgearbeitet. Als einzige Verbindung wurden 389 mg 38 zurückisoliert.

7.4 Umsetzung mit t-BuLi

Führte man die Reaktion analog zu Kap.7.3 aus, verwendete als Base jedoch 1.10 mmol t-BuLi in 1.5 ml Pentan, so wurden 391 mg 38k zurückisoliert.

7.5 Umsetzung von 38k mit Lithium

Zu 1.5 ml Ether, die 400 mg (1.01mmol) 38k enthielten, wurden 40 mg (5.76 mmol) Lithium in kleinen Stücken gegeben. Nach 12 h Reaktionszeit bei 40°C wurden 369 mg 38k isoliert. Auch der Zusatz einer Spatelspitze Benzophenon führte zu keiner Reaktion.

7.6 Reaktion zwischen 38k und Brom

Man legte 500 mg (1.26 mmol) 38k in 1 ml CCl_4 vor und tropfte unter Eiskühlung 0.06 ml (1.26 mmol) Brom in 2 ml CCl_4 . Es bildete sich eine klare, leicht gelbliche Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kondensierte man aus dem Rückstand bei $0^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 60 mg einer

Flüssigkeit, die laut $^1\text{H-NMR}$ neben Butylbromid eine zweite Komponente (38w?) enthielt, in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.48\text{--}1.77$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.91 (s; 2 H, 8- H_2), 2.60 (mc; 2 H, 2-H, 6-H). Das Signal von 7-H ist nicht eindeutig zuzuordnen.

8 Halogenierung von [1.1.1]Propellanen

8.1 Reaktion von 18 mit Pyridiniumperbromid (110)

Zu einer Lösung von 323 mg (3.04 mmol) 18 in 5 ml Ether wurden spatelspitzenweise unter Eiskühlung 973 mg (3.04 mmol) 110 zugegeben, wobei sich die roten Kristalle lösten und ein weißer Feststoff ausfiel. Nach der Zugabe von etwa 70% des Bromids erfolgte die Entfärbung sehr viel langsamer und blieb schließlich auch bei Raumtemp bestehen. Man fügte 10 ml Pentan hinzu, filtrierte ab und kondensierte bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 190 mg eines Gemisches von 7,7-Dibrombicyclo[4.2.0]oct-1-en (36n) und 7-Brombicyclo[4.2.0]oct-1-en (36o) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Eine Trennung der beiden Komponenten wurde nicht versucht. Deshalb ist die Angabe von $^1\text{H-NMR}$ -Daten lediglich sehr eingeschränkt möglich.

36n: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.53$ (enges m; 1 H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.48, 24.81, 26.59$ (3 t; C-3, C-4, C-5), 42.92 (d; C-7), 45.22 (t; C-8), 54.85 (d; C-6), 116.52 (d; C-2), 134.09 (s; C-1).

$\text{C}_8\text{H}_{11}^{79}\text{Br}$: Ber. 186.004 Gef. 186.009 (HRMS)

36o: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.33$ (enges m; 1 H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.75, 24.81, 25.87$ (3 t; C-3, C-4, C-5), 59.61 (t; C-8), 60.12 (s; C-7), 63.21 (d; C-6), 119.58 (d; C-2), 131.55 (s; C-1).

36n/36o-Gemisch: MS (70 ev): $m/e = 266$ (M^+ (36n), 1%), 186 (M^+ (36o), 5%), 107 (100), 91 (44), 79 (81), 77.4 (m^* , 107→91), 58.3 (m^* , 107→79).

8.2 7,7-Diiodbicyclo[4.2.0]oct-1-en (36a)

Zu einer Lösung von 538 mg (5.07 mmol) 18 in 5 ml Pentan wurde bei 0°C eine Lösung von 1.29 g (10.13 mmol) Iod in 10 ml Benzol zugetropft. Hierbei entfärbte sich anfänglich die Iodlösung spontan, während zum Schluß des Zutropfens die Farbe bestehen blieb. Überschüssiges Iod wurde mit wäßriger $Na_2S_2O_3$ -Lösung entfernt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Destillation des Rückstandes ergab bei 60°C (Bad)/ 4×10^{-6} Torr 1.40 g (77%) 36a als klare Flüssigkeit, die sich unter Lichteinfluß rasch gelblich und schließlich schwarz verfärbte.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.97$ -2.21 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 3.13-3.50 (m; 1 H, 6-H), 3.73 (d mit Feinstruktur, $J = 15$ Hz; 1 H, 8-H), 4.45 (d mit Feinstruktur, $J = 15$ Hz; 1 H, 8-H), 5.50 (enges m; 1 H, 2-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -3.82$ (s; C-7), 19.20, 24.69, 30.83 (3 t; C-3, C-4, C-5), 63.64 (t; C-8), 66.06 (d; C-6), 118.76 (d; C-2), 134.39 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 360$ (M^+ , 2%), 223 (100), 105 (90), 91 (90).

$C_8H_{10}I_2$ (359.98)	Ber. C 26.69	H 2.81	
	Gef. C 27.75	H 2.96	
Ber. 359.88	Gef. 359.887	(HRMS)	

8.3 Umsetzung von 20 mit Iod

Zu einer Lösung von 432 mg (4.69 mmol) 20 in 7 ml Ether wurden bei -30°C 1.19 g (4.68 mmol) Iod in 15 ml Pentan bis zur bleibenden Gelbfärbung zugetropft. Man ent-

fernte die Lösungsmittel im Vakuum und destillierte aus dem Rückstand bei 4×10^{-6} Torr bis zu einer Badtemp. von 40°C ein 1.4:1-Gemisch von 895 mg (55%) 1,6-Diiodtricyclo-[3.2.0.0^{2,6}]heptan (97d) und 6,6-Diiodbicyclo[3.2.0]hept-1-en (112) als gelbliche, lichtempfindliche Flüssigkeit.

97d: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.34$ (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.42 (s; 2 H, 7-H₂), 2.51 (s; 2 H, 2-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.48$ (s; C-1, C-6), 24.96 (t; C-3, C-4), 58.03 (t; C-7), 76.99 (d; C-2, C-5).

112: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.00\text{--}2.05$ (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 3.07-3.48 (m; 2 H, 5-H, 7-H), 3.74-4.12 (m; 1 H, 7-H), 5.38 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.33$ (s; C-6), 36.47, 37.77 (2 t; C-3, C-4), 61.94 (t; C-7), 76.24 (d; C-5), 125.30 (d; C-2), 140.54 (s; C-1).

97d/112-Gemisch: MS (70 eV): $m/e = 346$ (M^+ , 6%), 219 (33), 128 (6), 127 (5), 92 (80), 91 (100), 65 (21).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{I}_2$: Ber. 345.871 Gef. 345.879 (HRMS)

8.4 1,3-Diiodbicyclo[1.1.1]pentan (6c)

Zu einer Lösung von 4.87 mmol 5 in 14 ml Ether tropfte man bei -30°C 1.24 g (9.74 mmol) Iod in 16 ml Pentan. Hierbei entfärbte sich die Iodlösung sofort und es fiel ein weißer Festkörper aus. Gegen Ende der Iodzugabe blieb die Farbe bestehen. Man fügte einige Tropfen einer etherischen Lösung von 5 hinzu, bis die Färbung verschwunden war und entfernte die Lösungsmittel im Vakuum. Es hinterblieben 608 mg (39%) kristallines, analysenreines 6c, das bei $159\text{--}161^{\circ}\text{C}$ schmolz.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.65$ (s; 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.82$ (s; C-1, C-3), 67.94 (t; C-2, C-4, C-5).

MS (70 eV): $m/e = 320$ (M^+ , 23%), 193 (34), 127 (7), 116.4 (m^* , $320 \rightarrow 193$), 66 (100), 51 (5), 39 (27), 22.6 (m^* , $193 \rightarrow 66$).

$C_5H_6I_2$ (319.93)	Ber. C 18.77	H 1.89
	Gef. C 18.95	H 1.93

8.5 Umsetzung von 5 mit Iod in Gegenwart von Chlorid

Man tropfte bei Raumtemp. zu einer Lösung von 4.20 mmol 5 in 16 ml Ether und 5 ml THF, in der 957 mg (4.20 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid suspendiert worden waren, im Laufe von 30 min eine Lösung von 1.07 g (8.20 mmol) Iod in 16 ml Ether hinzu. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Kap.8.2; nach dem Abziehen der Lösungsmittel hinterblieb ein 1:10-Gemisch von 3-Chlor-1-bicyclo[1.1.1]pentan (6i) und 6c (620 mg). Durch vorsichtiges Destillieren bei $0^\circ C/10^{-3}$ Torr ging eine Fraktion über, in der 6i auf 90% angereichert war.

6i: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.98$ (s; 6 H, 2-H₂, 4-H₂; 5-H₂).

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = -5.45$ (s; C-1), 32.05 (s; C-3), 65.12 (t; C-2, C-4, C-5).

MS (70 eV): $m/e = 228$ (M^+ , 21%), 193 (26), 127 (6), 101 (9), 65 (100).

C_5H_6ClI :	Ber. 227.920	Gef. 227.920	(HRMS)
---------------	--------------	--------------	--------

8.6 Umsetzung von 5 mit Iod in Gegenwart von Bromid

Man tropfte bei Raumtemp. zu einer Lösung von 4.23 mmol 5 und 1.05 g (12.08 mmol) LiBr in 17 ml Ether/ 2 ml THF im Laufe von 30 min eine Lösung von 1.07 g (8.46 mmol) Iod in 25 ml Ether. Die Aufarbeitung nahm den in Kap.8.2 beschriebenen Lauf und erbrachte nach dem Entfernen des Lösungsmittels 1.05 g eines 1:3-Gemisches von 3-Brom-1-iodbicyclo[1.1.1]pentan (6k) und 6c. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ether konnte 6k in der Mutter-

lauge auf 50% angereichert werden.

6k: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.60$ (s; 6 H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.91$ (s; C-1), 32.41 (s; C-3), 66.30 (t; C-2, C-4, C-5).
 MS (70 eV): m/e = 272 (M^+ , 6%), 193 (20), 145 (8), 127 (9), 66 (97), 65 (100).
 $\text{C}_5\text{H}_6^{79}\text{BrI}$: Ber. 271.870 Gef. 271.868 (HRMS)

8.7 Reaktion zwischen 5 und Iodmonochlorid

Man tropfte bei -30°C zu einer Lösung von 4.40 mmol 5 in 17 ml Ether eine Lösung von 715 mg (4.40 mmol) ICl in 10 ml Pentan. Anfänglich entfärbte sich die zugetropfte Lösung sofort; zum Schluß blieb die rötliche Farbe bestehen, verschwand jedoch beim Hinzufügen einiger Tropfen etherischer Propellanlösung. Man zog die Lösungsmittel im Vakuum ab und kondensierte bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr aus dem Rückstand 290 mg eines Gemisches, das zu 10 Teilen aus 6i und zu 13 Teilen aus 1-Chlor-1-iod-3-methylencyclobutan (24d) bestand, in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

24d: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.34$ (t, J = 2.5 Hz; 4 H, 2-H₂, 4-H₂), 4.55 (dt, J = 2.5 Hz; 2 H, =CH₂).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 61.82$ (t; C-2, C-4), 109.59 (t; =CH₂), 138.75 (s; C-3). Das Signal von C-1 ist nicht eindeutig zuzuordnen.

6g/24d-Gemisch: MS (70 eV): 228 (M^+ , 10%), 192 (7), 188 (7), 157 (13), 127 (11), 101 (61), 65 (100).

8.8 Isomerisierungsversuche

8.8.1 6c und AgBF₄

Zu einer Lösung von 6c in CDCl_3 wurden im NMR-Röhrchen einige Kristalle AgBF_4 gegeben. Man erhitze auf 60°C und

beschallte gleichzeitig im Ultraschallbad. Nach 20 min zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum die ersten Spuren von 24b. Fortsetzung der Behandlung brachte auch mit frischem Katalysator keinen weiteren Umsatz.

24d: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 4.23 (t, J = 2 Hz; 4 H, 2- H_2 , 4- H_2), 4.88 (dt, J = 2 Hz; 2 H, $=\text{CH}_2$).

8.8.2 6c und andere elektrophile Katalysatoren

Löste man 120 mg (0.38 mmol) 6c in $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und ließ es 6 d rückflußkochen, so wurden nach diesem Zeitraum 111 mg (92%) 6c reisoliert.

Aus rückflußkochenden SnCl_4 wurde 6c nach 4 d zu 89% wiedergewonnen.

AlCl_3 in Benzol führte zu keiner Umlagerung; benutzte man Nitrobenzol als Lösungsmittel, so konnten aus der tief-schwarzen Reaktionslösung, die sich innerhalb von 30 min bei 60°C gebildet hatte, keine definierte Verbindung mehr isolieren.

Rückflußkochen einer Lösung von 6c in CDCl_3 in Gegenwart von 59 endete mit seiner Reisolierung (94%).

Erhitzte man eine Lösung von 6c in Benzol in Gegenwart von konzentrierter H_2SO_4 3 d auf 80°C , so war der spektroskopisch ermittelte Umsetzungsgrad <3%.

8.8.3 Photolyse von 6c

Man bestrahlte eine Lösung von 350 mg (1.09 mmol) 6c in 25 ml Ether für 15 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe. Die anfangs klare Lösung färbte sich tiefschwarz. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hinterblieb ein Rückstand (317 mg), dessen ^1H -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf 24b erkennen ließ.

8.8.4 Thermolyse von 6c

Man destillierte bei 40°C (Bad)/ 2×10^{-6} Torr 350 mg (1.09 mmol) 6c durch ein auf 400°C erhitztes Glasrohr. In der auf -196°C gekühlten Vorlage sammelte sich eine schwarze Flüssigkeit, deren ^1H -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf 24b gab.

9. Reaktionen von [1.1.1]Propellanen mit elektronenarmen Olefinen und Carbenen

9.1 18 und Chinon

Man gab zu einer Lösung von 106 mg (1.00 mmol) 18 in 2 ml Benzol 110 mg (1.02 mmol) p-Benzochinon. Die klare gelbe Lösung trübte sich langsam ein und es begann, ein grünlicher Niederschlag auszufallen. Nach 12 h Reaktionszeit war in der überstehenden Lösung kein Propellan mehr ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Man saugte ab, wusch den Festkörper gut aus, bis er weiß war, und trocknete ihn bis zur Gewichtskonstanz (191 mg) im Hochvakuum. Sein Schmelzpunkt war $>300^{\circ}\text{C}$; über 250°C trat eine irreversible Gelbfärbung auf.

IR (KBr): 2934, 2854, 1685, 1215 cm^{-1} .

Elementaranalyse: C 86.82 H 9.03

9.2 18 und Dehydrobenzol

Ausgehend von 2.25 g (16.41 mmol) Anthranilsäure, 3.61 ml (16.41 mmol) iso-Amylnitrit und einer katalytischen Menge Trifluoressigsäure stellte man in Analogie zu Lit.¹²⁶⁾ eine Suspension von Benzoldiazonium-2-carboxylat in 17 ml THF her. Man dekantierte das Lösungsmittel, wusch das Betain mehrmals mit THF und suspendierte es schließlich in 15 ml THF. Der Kolben wurde auf -78°C abge-

kühlt und man kondensierte 354 mg (3.33 mmol) 18 ein. Man ließ den Ansatz auf Raumtemp. kommen und erhitze ihn 105 min auf 50°C, bis die Gasentwicklung zu Ende gegangen war. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erbrachte die Destillation des tiefbraunen Rückstandes bei 10⁻³ Torr außer Biphenylen, das ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde, keine definierte Verbindung.

9.3 Spiro[bicyclo[4.2.0]oct-1-en-7,1-(2,2,3,3-tetracyanocyclopropan)] (119)

Zu einer Lösung von 713 mg (6.71 mmol) 18 in 7 ml Acetonitril wurden im Lauf von 15 min 688 mg (5.37 mmol) Tetracyanoethylen (TCNE) gegeben. Es bildete sich eine klare, gelbliche Lösung, deren Farbe sich innerhalb von 60°C Raumtemp. immer weiter vertiefte und aus der langsam ein brauner Festkörper auszufallen begann. Man zog das Lösungsmittel im Vakuum ab und erhielt nach Trocknung des Rückstandes 1.10 g eines roten Festkörpers. Dieser wurde mehrmals in kochendem Chloroform suspendiert; man filtrierte jeweils von Ungelöstem ab, engte die vereinigten Filtrate im Vakuum auf 30 ml ein und kühlte die klare, rote Lösung auf -12°C ab. Über Nacht fielen 493 mg analysenreines (39%) 119 als weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 172-173°C aus. Das ¹H-NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigte, daß sich in ihr eine weitere Verbindung (120?) angereichert hatte. Versuche, sie durch Umkristallisation aus Ether oder Pentan oder durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ mit Ether, Pentan oder Essigester zu isolieren, schlugen fehl.

110: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32-2.43 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.90-3.76 (AB-System, überlagert von m; 3 H, 6-H, 8-H₂), 5.71 (enges m; 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ = 21.41, 23.57, 25.41 (3 t; C-3, C-4, C-5), 24.69, 25.87 (2 s; C-2, C-3), 38.32 (t; C-8), 46.55 (d; C-6), 49.89 (s; C-7), 110.04 (3 C), 110.21 (1 C)

(2 s; CN), 120.04 (d; C-2), 130.42 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 234$ (M^+ , 87%), 219 (53), 207 (95), 180 (34), 169 (50), 91 (25), 79 (59).

$C_{14}H_{10}N_4$ (234.28) Ber. C 71.77 H 4.31 N 23.92

Gef. C 71.79 H 4.34 N 23.71

9.4 18 und Diazoessigsäure-methylester

Eine Lösung von 321 mg (3.02 mmol) 18 und 1.51 g (15.12 mmol) Diazoessigsäure-methylester in 30 ml Pentan wurden 48 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Die anfangs klare Lösung trübte sich langsam ein und es begann ein weißer Niederschlag auszufallen. Destillative Aufarbeitung erbrachte bei $20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.21 g einer klaren Flüssigkeit, die anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als ein Gemisch der isomeren Hexancarbonsäure-methylester identifiziert wurde.

9.5 18 und Dichlorcarben

Zu einer Lösung von 310 mg (2.92 mmol) 18 in 3 ml Pentan, in der 344 mg KO-t-Bu suspendiert worden waren, wurden unter Eiskühlung 0.26 ml (3.21 mmol) Chloroform in 3 ml Pentan im Laufe von 15 min zugetropft. Man ließ 2 h bei Raumtemp. rühren und arbeitete sodann wäßrig auf. Die Destillation des Rohproduktes ergab bei 33°C (Bad)/ 10^{-3} Torr 184 mg (33%) eines 1.1:1-Gemisches von 7-(Dichlor-methylen)bicyclo[4.2.0]oct-1-en (124a) und 1-(Dichlor-methylen)bicyclo[3.1.1]heptan (125a). Eine zweite Fraktion, die bis 70°C (Bad)/ 10^{-3} Torr übergang, bestand aus 88 mg (11%) 2,2-Dichlor-8-dichlormethylentricyclo-[5.2.0.0^{1,3}]nonan (126a). Aus der 1. Fraktion konnte durch zweimaliges Destillieren bei 0°C (Bad)/ 10^{-3} Torr eine Fraktion gewonnen werden, in der 125a stark angereichert war, und die die eindeutige Zuordnung aller NMR-Signale aus den Gemischspektren ermöglichte.

124a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45\text{--}2.30$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 3.28 (m; 3 H, 6-H, 8- H_2), 5.40 (enges m; 1 H, 2-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.81, 25.05, 25.20$ (3 t; C-3, C-4, C-5), 40.53 (t; C-8), 49.34 (d; C-6), 111.15 (s; $=\text{CCl}_2$), 116.82 (d; C-2), 132.97, 139.36 (2 s; C-1, C-7).

125a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45\text{--}3.32$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 3.40 (mc; 2 H, 2-H, 6-H), 4.76 (s; 2 H, $=\text{CH}_2$).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.45$ (t; C-4), 34.29 (t; C-3, C-5), 52.37 (d; C-2, C-6), 99.95 (t; $=\text{CH}_2$), 105.81 (s; $=\text{CCl}_2$), 141.93, 147.87 (2 s; C-1, C-7).

124a/125a-Gemisch: MS (70 eV): $m/e=188$ (M^+ , 50%), 153 (72), 125 (87), 117 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_2$ (189.10)	Ber.	C 57.16	H 5.34
	Gef.	C 57.09	H 5.54

126a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03\text{--}2.04$ (m; 7 H, 3-H, 4- H_2 , 5- H_2 , 6- H_2), 2.52-3.30 (m; 3 H, 7-H, 9- H_2).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.81, 19.32, 23.20$ (3 t; C-4, C-5, C-6), 29.38 (d; C-3), 29.59 (s; C-1), 34.50 (t; C-9), 40.35 (d; C-7), 66.64 (s; C-2), 113.22 (s; $=\text{CCl}_2$), 136.21 (s; C-8).

MS (70 eV): $m/e = 270$ (M^+ , 5%), 235 (100), 199 (74), 163 (50), 153 (49), 91 (83).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^+ - \text{Cl}$):	
Ber.	234.985
Gef.	234.986 (HRMS)

9.6 Reaktion zwischen 124a/125a und Dichlorcarben

Zu einer Lösung von 220 mg (1.16 mmol) 124a/125a (1.1:1) in 3 ml Pentan, in der man 261 mg (233 mmol) KO-t-Bu suspendiert hatte, wurden unter Eiskühlung 0.19 ml (2.33 mmol) Chloroform zugetropft. Man ließ 2 h bei Raumtemp. rühren und arbeitete wäßrig auf. Aus dem Rohprodukt kondensierte man bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 97 mg (93%) 125a in

eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Destillation des Rückstandes erbrachte bis 70°C (Bad) 72 mg (43% bezogen auf 124a) 126a.

9.7 18 und Dibromcarben

Zu einer Lösung von 385 mg (3.63 mmol) 18 in 3 ml Pentan, in der man 448 mg (3.99 mmol) KDt-Bu suspendiert hatte, wurden bei -8°C innerhalb von 10 min 0.36 ml (3.99 mmol) Bromoform in 2 ml Pentan zugetropft. Nach 13 h bei Raumtemp wurde, wie in Kap.9.5 beschrieben, aufgearbeitet. Destillation des Rohproduktes erbrachte bei 60°C (Bad)/ 10^{-3} Torr 460 mg (46%) eines 1.4:1-Gemisches von 7-(Dibrommethyl)bicyclo[4.2.0]oct-1-en (124b) und 1-(Dibrommethyl)-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (125b). Eine destillative Trennung von 124b und 125b wurde nicht versucht, weshalb aus den NMR-Spektren des Gemisches nicht immer eine eindeutige Zuordnung der Signale möglich war.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.15-2.36 (m; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 von 124b, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 von 125b), 3.20 (m; 3 H, 6-H, 8- H_2 von 124b), 3.34 (m; 2 H, 2-H, 6-H von 125b), 4.83 (s; 2 H, $=\text{CH}_2$ von 125b), 5.48 (enges m; 1 H, 2-H von 124b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.36 (t; C-4 von 125b), 20.75, 25.02, 25.20 (3 t; C-3, C-4, C-5 von 124b), 34.23 (t; C-3, C-5 von 125b), 43.10 (t; C-8 von 124b), 51.07 (d; C-6 von 124b), 54.52 (d; C-2, C-6 von 125b), 71.91, 77.99 (2 s; CBr_2 von 124b und 125b), 100.11 (t; C-8 von 125b), 116.79 (d; C-2 von 124b), 131.88, 146.66, 146.75, 149.36 (4 s; C-1, C-7 von 124b, C-1, C-7 von 125b).

MS (70 eV): m/e = 278 (M^+ , 23%), 199 (39), 171 (15), 118 (100), 91 (39).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}_2$: Ber. 275.91 Gef. 271.92 (HRMS)

9.8 20 und Dichlorcarben

Man tropfte zu einer Lösung von 5.44 mg (5.90 mmol) 20 in 6 ml Pentan, in der 729 mg (6.49 mmol) KO_t-Bu suspendiert worden waren, bei 0°C innerhalb von 10 min eine Lösung von 0.52 ml (6.49 mmol) CHCl₃ in 3 ml Pentan hinzu. Nach 60 min wurde die gelbliche Suspension wäßrig aufgearbeitet. Aus dem Rohprodukt kondensierte man bei 20°C/10⁻³ Torr 293 mg eines 1.2:1-Gemisches (33%) von 6-(Dichlormethylen)bicyclo[3.2.0]hept-1-en (127) und 1-(Dichlormethylen)bicyclo[2.1.1]hexan (128) in eine auf -78°C gekühlte Vorlage.

127: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58-2.88 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 3.25-3.75 (m; 3 H, 5-H, 7-H₂), 5.51 (enges m; 1 H, 2-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.32, 36.04, 38.10 (3 t; C-3, C-4, C-7), 57.06 (d; C-5), 111.19 (s; =CCl₂), 121.00 (d; C-2), 139.21, 140.21 (2 s; C-1, C-6).

128: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 3.36 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.53 (s; 2 H, =CH₂).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.02 (t; C-3, C-4), 52.58 (d; C-2, C-5), 93.26 (t; =CH₂), 102.01 (s; =CCl₂), 138.72, 145.18 (2 s; C-1, C-6).

127/128-Gemisch: MS (70 eV): m/e = 174 (M⁺, 20%), 159 (24), 139 (68), 103 (100), 91 (42), 76.3 (m*, 139→103).

C ₈ H ₈ ³⁵ Cl ₂ (175.06)	Ber.	C 54.88	H 4.62
	Gef.	C 53.61	H 4.73
	Ber.	174.000	Gef. 173.998 (HRMS)

9.9 5 und Dichlorcarben

Zu einer Lösung von 6.62 mmol 5 in 20 ml Ether, in der 1.59 g (14.18 mmol) KO_t-Bu suspendiert worden waren, wurden unter Eiskühlung innerhalb von 15 min 0.68 ml (8.51 mmol) Chloroform in 4 ml Ether zugetropft. Man ließ

den Ansatz 75 min bei Raumtemp. rühren und arbeitete dann wäßrig auf. Das Lösungsmittel wurde bei 0°C im Vakuum entfernt und aus dem Rohprodukt bei 20°C/10⁻³ Torr 350 mg (36%) eines Gemisches, das sich laut ¹H-NMR-Spektrum aus 3-Dichlormethylen-1-methylcyclobuten (130; 64%) und 1-Dichlormethylen-3-methylcyclobutan (129; 36%) zusammensetzte, in eine auf -78°C gekühlte Vorlage kondensiert. Daneben wurden in den NMR-Spektren Hinweise auf geringe Mengen einer dritten Verbindung gefunden.

Wiederholungen des Versuches, bei denen die die Zeit t, die zwischen dem Ende des Zutropfens und der wäßrigen Aufarbeitung verstrich variierte, führten zu anderen Produktverhältnissen K(130:129):

t = 40 min K = 67:33 (35%)

t = 90 min K = 58:42 (38%)

t = 16 h K = 54:46 Ausbeute nicht bestimmt

Gesamtausbeuten sind in Klammern angegeben.

129: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 (enges m; 3 H, CH₃), 2.88 (enges m; 2 H, 4-H₂), 6.03 (enges m; 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.87 (q; CH₃), 39.22 (t; C-4), 102.10 (s; =CCl₂), 128.64 (d; C-2), 136.00 (s; C-1), 151.75 (s; C-3).

130: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.29 (t, J = 2.5 Hz); 4 H, 2-H₂, 4-H₂), 4.95 (dt, J = 2.5 Hz; 2 H, 6-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.68 (t; C-2, C-4), 108.56 (t; C-6), 112.04 (s; C-5) 133.91, 138.84 (2 s; C-1, C-3).

Ms (70 eV): m/e = 148 (M⁺, 29%), 113 (43), 101 (7), 77 (100), 65 (13), 52.5 (m*, 113→77).

C₆H₆³⁵Cl₂: Ber. 147.985 Gef. 147.982 (HRMS)

9.10 Kontrollversuche

9.10.1 129/130 und KO-t-Bu in Pentan

Man legte im NMR-Rohr eine Lösung von 129/130 (33:67)

vor und fügte unter Eiskühlung eine Spatelspitze KO-t-Bu zu. Die Lösung verfärbte sich sofort braun; im ^1H -NMR-Spektrum war auch nach 54 h keine Änderung des Produktverhältnisses zu beobachten.

9.10.2 129/130 und KO-t-Bu in DMSO

Man fügte im NMR-Rohr zu einer Lösung von 129/130 (36:64) in DMSO-d_6 eine Spatelspitze KO-t-Bu hinzu. Der Röhrcheninhalt verfärbte sich sofort tiefbraun. Innerhalb von 5 h bei Raumtemp. machten die Signale von 129 und 130 denen einer neuen Verbindung unbekannter Konstitution Platz, wobei die Signale von 130 etwas schneller verschwanden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Synthesesequenz, die vom Bicyclo[1.1.0]butan 17a zum [1.1.1]Propellan 18 führt, wurde verbessert. Ihre Übertragung auf die Bicyclobutane 27a, 28a und 29a eröffnete den Weg zu den neuen [1.1.1]Propellanen 20, 21 und 22. Vor allem die ^{13}C -NMR-Daten der Propellane spiegeln die besondere elektronische Situation in diesen Verbindungen wider, die sie eindeutig von den Bicyclo[1.1.0]butanen unterscheidet.
2. Es wurden zwei neue Wege zu [1.1.1]Propellanen gefunden:
 - a) Die Umsetzung der an den Brückenköpfen dilithiierten Bicyclobutane 29h und 27f mit Chloriodmethan führte zu den Propellanen 20 und 21. Die Ausbeuten dieser Eintopfsynthese machen sie zu einer präparativ wertvollen Alternative zur mehrstufigen Synthese der beiden Propellane.
 - b) Die Reaktion des Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-Derivats 36a mit Methyllithium führte zum [1.1.1]Propellan 18. Damit war gezeigt worden, daß 3-Methylencyclobutylidene oder die entsprechenden Carbenoide 36b und 36c in einer intramolekularen Cycloaddition das [1.1.1]Propellan-System aufbauen können.
3. Von 18 und 20 wurden die Photoelektronenspektren aufgenommen. Die ersten Ionisationspotentiale (9.35 bzw. 9.50 eV) lassen sich unter der Annahme diskutieren, daß [1.1.1]Propellan eine Überstruktur von Bicyclo[1.1.0]butanen darstellen. Der nichtbindende Charakter des Propellan-HOMOs findet in der geringen Halbhöhenbreite der ersten Bande seinen Ausdruck.
4. Von 20 wurde als erstem [1.1.1]Propellan die Struktur röntgenspektroskopisch bestimmt. Die Länge der zentralen Bindung wurde zu 159.8 pm bei -192°C ermittelt. Sie entspricht damit den Resultaten von theoretischen und experi-

mentellen Arbeiten, die für den Grundkörper 5 eine Zentralbindungs-länge von 160 pm fanden. 20 zeigt das für Klein-ring-Propellane typische Phänomen des invertierten Tetraeders, das in diesem extremen Ausmaß bisher nicht beobachtet worden war.

5. Die Gasphasenthermolyse von 5 führte zum Dimethylencyclopropan (35). 18 lagerte bei 370°C in ein Gemisch des bicyclischen Diens 40 und des Allens 47 um. 20 lieferte 1,2-Divinylcyclopropan (48) als einziges Produkt. Alle Primärprodukte können durch eine Orbitalsymmetrie-erlaubte Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung entstanden sein. Mehrstufen-Mechanismen, die über Carbene als Zwischenstufen verlaufen, sind aber nicht auszuschließen.
6. Die Metallion-katalysierte Umlagerung von 18 führte in den meisten Fällen in geringer Ausbeute zum Dien 42 als Hauptprodukt. Charakteristisch für die elektrophile Isomerisierung von 18 ist die Zwischenstufe des Kations 73, das von Nucleophilen unter Bildung von 7-substituierten Bicyclo[4.2.0]oct-1-enen 36 abgefangen wird.
7. Die Reaktion von *n*-Butyllithium mit dem Propellan 18 lieferte das Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivat 38d. Hauptreaktion ist aber die anionisch initiierte Polymerisation von 18. Sowohl durch Lithium/Ethylamin als auch durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde das Propellan unter selektiver Spaltung der zentralen Bindung zum tricyclischen Kohlenwasserstoff 38f reduziert.
8. Charakteristisch für die Addition freier Radikale an [1.1.1]Propellane, die deutlich schneller als an Bicyclobutane erfolgt, ist die Bildung von Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten. Einige dieser Produkte gehen ionische Folgereaktionen ein, die zu Bicyclo[4.2.0]oct-1-enen 36 führen.
9. Die Addition von Iod erfolgte unter Bildung des umgelagerten Produktes 36a, während 5 unter denselben Be-

dingungen selektiv die zentrale Bindung zum Bicyclo[1.1.1]pentan 6c öffnete. 20 nimmt eine Mittelstellung ein: Es reagierte mit Iod sowohl unter Spaltung der Propellan-Bindung zu 97d als auch unter Umlagerung zu 112. Die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von 5 mit Iod in Gegenwart von Chlorid oder Bromid das Fremddhalogenid in die Brückenkopfposition von 6 eingebaut wird, zeigt, daß bei dieser Reaktion auch ionische Mechanismen eine Rolle spielen, wobei die Natur der Zwischenstufen im Dunkeln bleibt.

10. Die Addition von Tetracyanoethylen an 18 führte zur Spiroverbindung 119. Dihalogencarbene reagierten mit den Propellanen 18, 20 und 5 zu den analogen Produkten 124, 127 und 129. Im Falle der weniger symmetrischen Propellane 18 und 20 entstanden auch die Bicyclen 125 und 128. Die Bildung all dieser Verbindungen ist vereinbar mit einer synchronen Addition des Dihalogencarbens an die Bicyclobutan-Teilstruktur der Propellane.

Literaturverzeichnis

1. D.Ginsburg, Acc.Chem.Res. 2, 121 (1969).
2. A.Greenberg und J.F.Liebman, "Strained Organic Molecules", S.344, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
3. D.Ginsburg, "Propellanes", Verlag Chemie, Weinheim 1975.
4. K.B.Wiberg, J.E.Hiatt und G.J.Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1968, 5855.
5. P.G.Gassman, A.Topp und J.W.Keller, Tetrahedron Lett. 1969, 1093.
6. K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, K.-W. Shen, S.J.La Place, W.C.Hamilton und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 94, 7402 (1972).
7. P.Chakrabarti, P.Seiler, J.D.Dunitz, A.-D.Schlüter und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 103, 7378 (1981).
8. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 773 (1972).
9. K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 105, 1227 (1983).
10. J.E.Jackson und L.C.Allen, J.Am.Chem.Soc. 106, 591 (1984).
11. K.B.Wiberg, F.H.Walker, W.E.Pratt und J.Michl, J.Am.Chem.Soc. 105, 3638 (1983).
12. F.H.Walker, K.B.Wiberg und J.Michl, J.Am.Chem.Soc. 104, 2056 (1982).
13. F.H.Walker und K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 104, 5239 (1982).
14. K.B.Wiberg und G.J.Burgmaier, J.Am.Chem.Soc. 94, 7396 (1972).
15. P.E.Eaton und G.H.Temme III, J.Am.Chem.Soc. 95, 7508 (1973).
16. P.G.Gassman und G.S.Proehl, J.Am.Chem.Soc. 102, 6862 (1980).
17. D.P.G.Hamon and V.C.Trener, J.Am.Chem.Soc. 103, 4962 (1981).
18. M.L.Herr, Tetrahedron 33, 1897, (1977).
19. K.Semmler, G.Szeimies und J.Beizner, J.Am.Chem.Soc. 107, 6410 (1985).
20. K.B.Wiberg und R.A.Fenoglio, J.Am.Chem.Soc. 90, 3395 (1968).
21. W.-D.Stohrer und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 94, 779 (1972).
22. M.Randic und Z.B.Maksic, Chem.Rev 72, 43 (1972).
23. D.Feller und E.R.Davidson, J.Am.Chem.Soc. 109, 4133 (1987).
24. K.B.Wiberg, R.F.W.Bader und C.D.H.Lau, J.Am.Chem.Soc. 109, 985 (1987).
25. P.Coppens, Angew.Chem. 89, 33 (1977).
26. J.D.Dunitz, X-Ray Analysis and the Structure of Organic Mole-

- cules, Cornell University Press, Ithaca, New York 1979.
27. K.Frei und H.J.Bernstein, J.Chem.Phys. 38, 1219 (1963).
 28. G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85, 2022 (1963).
 29. K.Semmler, Dissertation, Universität München 1986.
 30. A.Schaap, L.Brandtsma und J.F.Arens, Rec.Trav.Chim. 84, 1200 (1965).
 31. G.W.Klumpp, M.Kool, A.H.Veefkind, M.Schakel und R.F.Schmitz, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 102, 542 (1983).
 32. U.Szeimies-Seebach, A.Schöffner, R.Römer und G.Szeimies, Chem.Ber. 114, 1767 (1981).
 33. F.T.Fang, J.K.Koch und G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 80, 563 (1958).
 34. A.Zürcher, O.Jeger und L.Ruzicka, Helv.Chim.Acta 37, 2145 (1954).
 35. J.W.Rowe, A.Melera, D.Arigoni, O.Jeger und L.Ruzicka, Helv.Chim.Acta 40, 1 (1957).
 36. J.L.Wardell in "Comprehensive Organometallic Chemistry" (G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel), Vol.1, S.59, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt 1982.
 37. R.Römer, Dissertation, München 1983.
 38. N.O.Nielsen, L.Skattebol, M.S.Baird, S.R.Buxton und P.Slowey, Tetrahedron Lett. 1984, 2887.
 39. D.Wendisch in "Methoden der Organischen Chemie" (E.Müller), Bd.IV/3, S.32, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971 und dort zitierte Literatur.
 40. A.Maercker, T.Graule und U.Girreser, Angew. Chem. 98, 174 (1986).
 41. C.F.Wilcox, Jr., und C.Leung, J.Org.Chem. 33, 877 (1968).
 42. A.-D.Schlüter, H.Huber und G.Szeimies, Angew.Chem. 97, 406 (1985).
 43. A.-D.Schlüter, persönliche Mitteilung.
 44. J.March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., S.325, McGraw-Hill, Inc., 1977.
 45. K.Mlinaric-Majerski und Z.Majerski, J.Am.Chem.Soc. 105, 7389 (1983).
 46. W.Kirmse, Carbene Chemistry, 2nd Ed., S.473, Academic Press, New York 1971.

47. L.Friedman und H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 82, 1002 (1960).
48. K.B.Wiberg, Acc.Chem.Res. 17, 379 (1984).
49. B.GareiB, persönliche Mitteilung.
50. G.Kottirsch, persönliche Mitteilung.
51. M.Christl, Chem.Ber. 108, 2781 (1975).
52. I.Murata, T.Nakazawa, M.Kato T.Tatsuoka und Y.Sugihara, Tetrahedron Lett. 1975, 1647.
53. K.Lehne, persönliche Mitteilung.
54. J.Morf und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1986, 5363.
55. R.E.Pincock und F.-N. Fung, Tetrahedron Lett. 1980, 19.
56. H.Duddeck und H.Klein, Tetrahedron Lett. 1976, 1917.
57. E.W.Della, E.Cotsaris, P.T.Hine und P.E.Pigou, Aust.J.Chem. 34, 913 (1981)
58. Z.Majerski, K.Mlinaric-Majerski und Z.Meic, Tetrahedron Lett. 1980, 4117.
59. K.Wüthrich, S.Meiboom und L.C.Snyder, J.Chem.Phys. 52, 230 (1970).
60. A.M.Drendt.J.C.Facelli, D.M.Grant, J.Michl, F.H.Walker, W.P.Dailey, S.T.Waddell, K.B.Wiberg, M.Schindler und W.Kutzelnigg, Theor.Chem,Acta 68, 421 (1985).
61. K.B.Wiberg, W.P.Dailey, F.H.Walker, S.T.Waddell, L.S.Crocker und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 107, 7247 (1985).
62. Gruppe Prof. R.Gleiter, Universität Heidelberg.
63. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 767 (1972).
64. R.Bombach, J.Dannacher, J.-P.Stadelmann und R.Neier, Helv.Chim.Acta 66, 701 (1983).
65. E.Heilbronner, H.Huber, E.Heilbronner, W.P.Dailey und K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 107, 7172 (1985).
66. P.Bischof, R.Gleiter und E.Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976).
67. L.Hedberg und K.Hedberg, J.Am.Chem.Soc. 107, 7257 (1985).
68. K.W.Cox, M.D.Harmony, G.Nelson und K.B.Wiberg, J.Chem.Phys. 50, 1976 (1969).
69. R.D.Suenram und M.D.Harmony, J.Am.Chem.Soc. 95, 4506 (1973).
70. H.Irngartinger und K.L.Lukas, Angew.Chem. 91, 750 (1979).
71. J.-P.Declercq, G.Germain und M.Van Meersche, Acta Cryst.B 34, 3472 (1983).
72. U.Szeimies-Seebach, G.Szeimies, M.Van Meersche, G.Germain und

- J.-P.Declercq, *Nouv.J.Chim.* 3, 357 (1979).
73. U.Szeimies-Seebach, J.Harnisch, G.Szeimies, M.Van Meersche, G.Germain und J.-P.Declercq, *Angew.Chem.* 90, 904 (1978).
74. M.Eisenstein und F.L.Hirschfeld, *Acta Cryst.B* 39, 61 (1983).
75. R.B.Woodward und R.Hoffmann, *Angew.Chem.* 81, 797 (1969).
76. G.L.Closs und P.E.Pfeffer, *J.Am.Chem.Soc.* 90, 2452 (1968).
77. K.B.Wiberg und G.Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1235.
78. M.Christl, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 2299 (1975).
79. J.Belzner und G.Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 1986, 5839.
80. C.C.Wu und R.W.Lenz, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.* 10, 3529 (1972).
81. U.Langer und H.Musso, *Liebigs Ann.Chem.* 1976, 1180.
82. J.J.Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, S.77, Academic Press, New York, London, Toronto, Sidney, San Francisco 1981.
83. R.Bloch, P.Le Perchec und J.-M.Conia, *Angew.Chem.* 82, 810 (1970).
84. K.C.Bishop III, *Chem.Rev.* 76, S.477 (1976).
85. K.-D.Baumgart, H.Harnisch, U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, *Chem.Ber* 118, 2883 (1985).
86. M.Christl und M.Schreck, *Chem.Ber.* 120, 915 (1987).
87. R.C.Fort, Jr., in "Carbonium Ions" (G.A.Olah, F.v.R.Schleyer), Vol.IV. S.1783, Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney, Toronto 1973.
88. K.B.Wiberg und V.Z.Williams, *J.Am.Chem.Soc.* 89, 3373 (1967).
89. E.P.Blanchard, Jr., und A.Cairncross, *J.Am.Chem.Soc.* 88, 487 (1966).
90. A.Godt, persönliche Mitteilung.
91. A.-D. Schlüter, *Angew.Chemie*, im Druck.
92. H.K..Hall, Jr., E.P.Blanchard, Jr., S.C.Cherkofsky, J.B.Sieja und W.A.Sheppard, *J.Am.Chem.Soc.* 93, 110 (1971).
93. H.Leininger, F.Lanzendörfer und M.Christl, *Chem.Ber* 116, 669 (1983).
94. Y.Gaoni, A.Tomazic und E.Potgieter, *J.Org.Chem.* 50, 2943 (1985).
95. W.R.Moore, S.S.Hall und C.Largman, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4353.
96. G.Klopman, *J.Am.Chem.Soc.* 90, 223 (1968).

97. K.B.Wiberg, S.T.Waddell und K.Laidig, Tetrahedron Lett. 1986, 1553.
98. J.Belzner und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1987, 3099.
99. A.Schloßer, F.Philipp, W.Mickler, G.Szeimies und H.-D.Martin, Chem.Ber. 113, 1053 (1980).
100. D.Doddrell, I.Burfitt, W.Kitching, M.Bullpitt, C.-H.Lee, R.J.Mynott, J.L.Considine, H.G.Kuivila und R.H.Sarma, J.Am.Chem.Soc. 96, 1640 (1974).
101. M.Barfield, E.W.Della, P.E.Pigou und S.R.Walter, J.Am.Chem.Soc. 104, 3549 (1982).
102. P.Warner und R.LaRose, Tetrahedron Lett. 1972, 2141.
103. G.Szeimies, A.Schloßer, F.Philipp, P.Dietz und W.Mickler, Chem.Ber 111, 1922 (1978).
104. P.I.Abel in "Free Radicals" (J.K.Kochi), Vol.II, S.94, Wiley, New York 1973.
105. R.Tsang und B.Fraser-Reid, J.Am.Chem.Soc 108, 2116 (1986).
106. J.Chandrasekar, P.V.R.Schleyer und H.B.Schlegel, Tetrahedron Lett. 1978, 3393.
107. J.A.Kerr und A.F.Trotman-Dickenson in "Handbook of Chemistry and Physics" (Weast), 52nd Ed., F-177, The Chemical Rubber Co., 1971.
108. K.B.Wiberg und D.S.Connor, Tetrahedron Lett. 1964, 531.
109. D.E.Applequist, T.L.Renken und J.W.Wheeler, J.Org.Chem. 47, 4985 (1982).
110. J.L.Wardell in "Comprehensive Organometallic Chemistry" (G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel), Vol.1, S.61, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt 1982.
111. E.C.Juenge und D.Seyferth, J.Org.Chem. 26, 563 (1961).
112. W.Stromeier und K.Miltnerberger, Chem.Ber 91, 1357 (1958).
113. S.Faleschini und G.Tagliavini, Gazz.Chim.Ital. 97, 1401 (1967).
114. S.Boue, M.Gielen, J.Nasielski, J.Antin und M.Limbourg, J.Organomet.Chem. 15, 267 (1968).
115. G.Köbrich und R.H.Fischer, Tetrahedron 24, 4343 (1968).
116. J.March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., S.917, McGraw-Hill, Inc.; 1977.
117. R.A.Ogg und W.J.Priest, J.Am.Chem.Soc. 60, 217 (1938).

118. K.B.Wiberg, G.M.Lampman, R.P.Ciula, D.S.Connor, P.Schertler und J.Lavanish, *Tetrahedron* 21, 2749 (1965).
119. P.Warner, R.LaRose und T.Schleiß, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4443.
120. C.Wallig, *Free Radicals in Solution*, S.298, Wiley, New York 1957.
121. Fieser and Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol.I, S.697, Wiley, New York 1967.
122. C.Herzog, R.Lang, D.Brückner, P.Kemmer und M.Christl, *Chem.Ber.* 119, 3027 (1986).
123. R.K.Harris, *Nuclear Magnetic Resonance*, S.188. Pitman, London 1983.
124. K.B.Wiberg und V.Z.Williams, Jr., *J.Org.Chem.* 35, 369 (1970).
125. R.E.Pincock, J.Schmidt, W.B.Scott und E.J.Torupka, *Can.J.Chem.* 50, 3958 (1972).
126. L.Friedman, *J.Am.Chem.Soc.* 89, 3071 (1967).
127. B.Maillard und J.C.Walton, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* 1983, 900.
128. K.B.Wiberg und S.T.Waddell, *Tetrahedron Lett.* 1987, 151.
129. P.E.Butler und K.Griesbaum. *J.Org.Chem.* 33, 1956 (1968).
130. J.K.Williams und W.H.Sharkey, *J.Am.Chem.Soc.* 81, 4269 (1959).
131. C.W.Matthews, *J.Chem.Phys.* 45, 1068 (1968).
132. P.P.Gaspar und G.S.Hammond in "Carbenes" (R.A.Moss, M.Jones, Jr.), Vol.IIS.207, Wiley, New York, London, Sidney, Toronto 1975.
133. J.E.Jackson, G.B.Mock, M.L.Tetef, G.X.Zheng und M.Jones, Jr., *Tetrahedron* 41, 1453 (1985).
134. W.Bunge in "Methoden der organischen Chemie" (E.Müller), 4.Aufl., Bd.I/2, S.765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959; A.Weiss und E.S.Proskauer in "Techniques of Chemistry", Bd.7, Interscience, New York 1955.
135. W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merritt, *J.Am.Chem.Soc.* 83, 2019 (1961).
136. M.Christl und G.Brüntrup, *Chem.Ber.* 107, 3908 (1974).
137. a) L.A.Paquette und J.H.Barrett, *Org.Synth.*, Coll. Vol.5, 467 (1973); W.E.Billups, A.J.Blaikeney und W.H.Chow, *Org.Synth.* 55, 12 (1976).
138. R.Otto und O.v.Gruber, *Liebigs Ann.Chem.* 142, 92 (1867).

139. A.-D.Schlüter, Dissertation, Universität München 1984.
140. L.P.Hammet, "Physical Organic Chemistry", 2nd Ed., S.91,
McGraw-Hill Book Company, New York 1970.

Lebenslauf

22. Juni 1958 Geboren als drittes Kind von Friedrich
 Belzner und Helga Belzner (geb.
 Clajus) in München

September 1964 - Volksschule Esting
November 1966

November 1966 - Volksschule Olching
Juli 1968

September 1968 - Karls gymnasium München-Pasing
Juni 1977

September 1977 - Ziviler Ersatzdienst in München
Dezember 1978

ab November 1978 Chemiestudium an der Universität
 München

Mai 1981 Vordiplom-Prüfung

Mai 1983 Hauptdiplom-Prüfung

Juli 1983 - Anfertigung einer Diplomarbeit unter
April 1984 Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am
 Institut für organische Chemie der
 Universität München; Anstellung als
 wissenschaftliche Hilfskraft

seit Juni 1984 Promotion unter gleicher Anleitung;
 Anstellung als vollbeschäftigte
 wissenschaftliche Hilfskraft am Insti-
 tut für Organische Chemie der Univer-
 sität München

